MINISTERUL EDUCAŢIEI ŞI CERCETĂRII

CHIMIE

FILIERA TEORETICĂ, PROFIL REAL, SPECIALIZAREA MATEMATICĂ-INFORMATICĂ ŞI ŞTIINŢE ALE NATURII

Ionela Alan

Manual pentru clasa a XI-a

C1

A

11



2006

MINISTERUL EDUCAŢIEI ŞI CERCETĂRII

CHIMIE

FILIERA TEORETICĂ, PROFIL REAL, SPECIALIZAREA MATEMATICĂ-INFORMATICĂ ŞI ŞTIINŢE ALE NATURII

Ionela Alan

Manual pentru clasa a XI-a

C1

11

Aramis

Manualul a fost aprobat prin Ordinul ministrului Educaţiei şi Cercetării nr. 4742 din 21.07.2006 în urma evaluării calitative de către Consiliul Naţional pentru Evaluarea şi Difuzarea Manualelor şi este realizat în conformitate cu programa analitică aprobată prin Ordin al ministrului Educaţiei şi Cercetării nr. 3252 din 13.02.2006.

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
ALAN, IONELA
Chimie C_1 : manual pentru clasa a XI-a, filiera teoretică, profil real, specializarea Matematică-informatică şi Ştiinţe ale naturii / Ionela Alan. - Bucureşti : Aramis Print, 2006
ISBN (10) 973-679-187-4 ; ISBN (13) 978-973-679-187-1

54(075.35)

Autor: Ionela Alan
Referenţi: Prof. univ. dr. Angela Kriza, prof. grad. I Doina Dănciulescu, prof. grad. I Anne-Marie Ohanesian
Redactor: Iuliana Voicu
DTP: Carmen Diana Mateescu, Iuliana Voicu

ISBN (10) 973-679-187-4 ; ISBN (13) 978-973-679-187-1

Aramis Print s.r.l. • Redacţia şi sediul social:
B-dul Metalurgiei nr. 46-56, cod 041833, sector 4,
Bucureşti, O.P. 82 – C.P. 38
tel: (021) 461.08.10/14/15; fax: (021) 461.08.09/19.
E-mail: office@edituraaramis.ro; office@megapress.ro



Departamentul desfacere: tel: (021) 461.08.08/12/13/16;
fax: (021) 461.08.09/19; E-mail: desfacere@edituraaramis.ro

Tipărit la MEGApress holdings s.a.

Aramis

Prezentul manual se adresează elevilor din ciclul superior al liceului, dar şi cadrelor didactice care predau chimia.

Materia din programa şcolară se referă la studiul restrictiv al unor noţiuni de chimie organică, dar şi de biochimie. Ca urmare caracteristica de interdisciplinaritate va defini o parte din prezenta lucrare.

Conţinutul manualului este împărţit în trei capitole. Primul cuprinde noţiuni generale despre compuşii organici, al doilea se referă la studiul claselor de funcţiuni simple, iar ultimul capitol prezintă cunoştinţe despre clasele de compuşi organici cu funcţiuni mixte. Am optat pentru această împărţire „clasică" a materiei de predat, pentru a asigura o continuitate, logică şi facilitate în abordarea noţiunilor.

În manual sunt prezente alături de noţiunile teoretice, scheme şi schiţe, în scopul simplificării dar şi a abordării a cât mai multe cunoştinţe despre compuşii organici studiaţi. Multe lecţii se bazează pe recapitularea unor noţiuni de chimie organică din clasa a X-a, corelate cu noţiuni noi, mai complexe, din programa şcolară, accentul punându-se pe prezentarea importanţei practice a unor procese chimice, dar şi a utilizărilor substanţelor studiate.

Alături de exemplele de probleme rezolvate, sunt propuse elevilor exerciţii şi probleme aplicative, nelipsind testele de evaluare pe capitole, pe clase de compuşi etc. La sfârşitul manualului există un număr de exerciţii şi probleme recapitulative şi o anexă cu scheme referitoare la obţinerea şi proprietăţile chimice ale unor clase de compuşi.

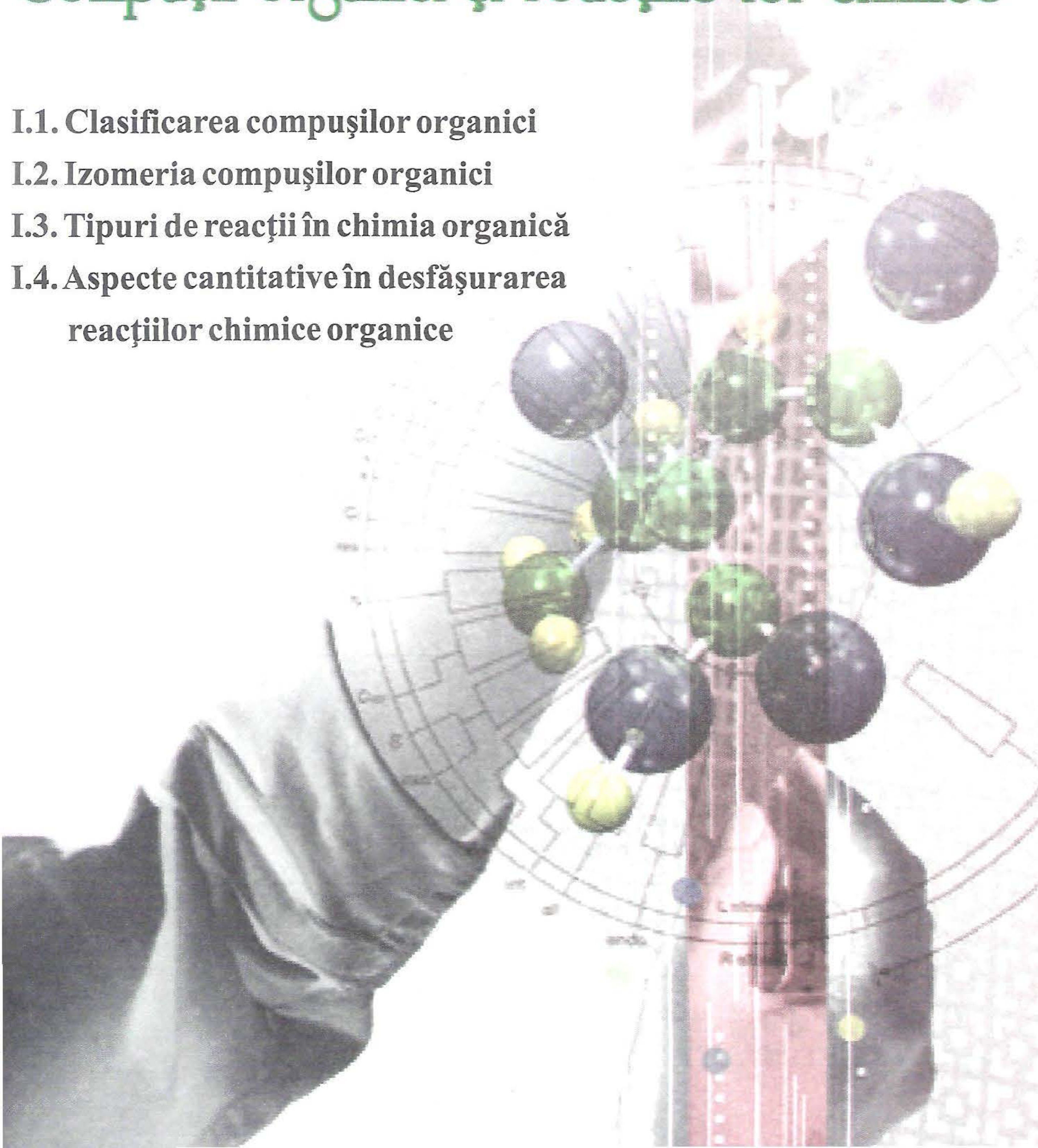
Studiul chimiei organice şi al unei ştiinţe în general, reprezintă o aventură în domeniul cunoaşterii la care participă elevul sprijinit de profesorul său. Dacă lucrarea prezentă reuşeşte să constituie un ghid de orientare în „hăţişul" cunoaşterii, un instrument de abordare mai facilă a conţinutului ştiinţific şi chiar o modalitate de îmbunătăţire a relaţiei profesor – elev, atunci înseamnă că merită să vă implicaţi în această aventură. Încercaţi, căci numai aşa activitatea voastră de instruire va avea finalitate, iar părţile implicate vor avea numai de câştigat.

Succes!
Autorul

Capitolul I

Compuşii organici şi reacţiile lor chimice

- I.1. Clasificarea compuşilor organici
- I.2. Izomeria compuşilor organici
- I.3. Tipuri de reacţii în chimia organică
- I.4. Aspecte cantitative în desfăşurarea reacţiilor chimice organice



I.1. CLASIFICAREA COMPUŞILOR ORGANICI

Deşi compuşii organici conţin un număr redus de elemente chimice numite *elemente organogene*, numărul acestora în natură este foarte mare.

Din punct de vedere al compoziţiei chimice, anul trecut aţi studiat că substanţele organice se clasifică în hidrocarburi şi derivaţi ai hidrocarburilor.

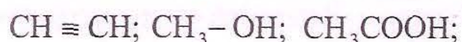
Fiecare din categoriile de compuşi organici amintite se clasifică în alte clase de compuşi, chiar dacă acestea conţin uneori aceleaşi elemente organogene.

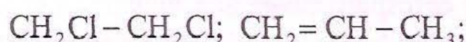
Să ne amintim!

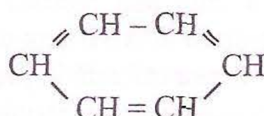
• Elemente organogene: C, H, O, N, S, X (F, Cl, Br, I), P etc., adică nemetale.

Activitate independentă

Pentru substanţele organice următoare:







a) Scrie denumirea.
b) Precizează care este hidrocarbură şi care este derivat de hidrocarbură.

Ştiaţi că ...

– la nivelul anului 1990 se cunoşteau peste 5 milioane de compuşi organici, iar în prezent peste 10 milioane?

Tabelul următor prezintă clasificarea hidrocarburilor, formula generală pentru fiecare clasă în parte, exemple de reprezentanţi şi denumirile acestora.

Clasa de hidrocarburi	Formulă generală	Legături chimice conţinute; N. E.	Exemple de reprezentanţi. Denumire
Alcani	C_nH_{2n+2} $n \geq 1$	legături covalente simple N.E. = 0	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ butan
Alchene	C_nH_{2n} $n \geq 2$	legătură covalentă dublă $\rangle C=C \langle$ şi legături simple N.E. = 1	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ 2-pentenă
Alcadiene	C_nH_{2n-2} $n \geq 3$	2 legături covalente duble şi legături simple N.E. = 2	$CH_2=CH-CH=CH_2$ 1,3-butadienă $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ 2-metil-1,3-butadienă
Alchine	C_nH_{2n-2} $n \geq 2$	legătură covalentă triplă $-C \equiv C-$ şi legături simple N.E. = 2	$HC \equiv CH$ etină
Hidrocarburi aromatice (arene)	C_nH_{2n-6} $n \geq 6$ mononucleare	un nucleu benzenic N.E. $\in [4,7)$	CH–CH, CH, CH, CH=CH (ciclu) benzen
	C_nH_{2n-12} $n \geq 10$ dinucleare, polinucleare	2 sau mai multe nuclee benzenice N.E. ≥ 7	CH, CH, CH, C, CH, CH, C, CH, CH, CH (două cicluri) naftalen

Notă: În tabelul prezentat N.E. reprezintă nesaturarea echivalentă (gradul de nesaturare) a unui compus organic; NE ≥ 0 (număr întreg).

$$N.E = \frac{\sum n_i (v_i - 2)}{2}, \text{ unde:}$$

n_i – nr. atomi element organogen;

v_i – valența corespunzătoare.

Clasă de compuși	Sufix sau prefix
1. Acizi	-oic carboxi-
2. Esteri	-oat alcoxi-
3. Amide	-amidă amido-
4. Nitrili	-nitril ciano-
5. Aldehide	-al formil-
6. Cetone	-onă oxo-
7. Alcooli	ol- hidroxi-
8. Fenoli	-ol hidroxi-
9. Amine	-amină amino-
10. Alchene	-enă alchenil-
11. Alchine	-ină alchinil-
12. Alcani	-an alchil-

Fig. 1. Prioritatea în denumirea grupelor funcționale (după IUPAC)

În anul anterior ați constatat că alcanii, hidrocarburi saturate aciclice, au reactivitatea cea mai scăzută. În legăturile simple (sigma – σ) conținute de alcani, distribuția electronilor este uniform echilibrată, astfel că acestea sunt cel mai greu de distrus. Prezența unei legături π (cu energie necesară ruperii mult mai redusă) sau a unor *heteroatomi* (elemente organogene altele decât C și H) într-un compus organic, determină creșterea reactivității, care se reflectă în proprietățile corespunzătoare acestuia.

Grupa funcțională reprezintă atomi sau grupa de atomi care determină o comportare fizico-chimică caracteristică tuturor compușilor care o conțin.

Compușii care conțin o grupă funcțională identică, dar diferă între ei printr-o grupare „– CH_2 –" alcătuiesc o *serie omoloagă* sau *clasă de compuși organici*. Deosebirile dintre componenții unei serii omoloage sunt de ordin cantitativ și nu calitativ. În cadrul unei serii omoloage, termenii diferă puțin între ei din punct de vedere al proprietăților fizice, respectiv proprietăților chimice. Termenii care au același număr de atomi de C, dar care conțin grupări funcționale diferite, au cu totul alte proprietăți. De exemplu, ați învățat anul trecut că etanolul (care conține grupa funcțională – OH) are punctul de fierbere mai ridicat decât al etanului, cu toate că fiecare conține câte doi atomi de C. Aceasta datorită naturii legăturilor intermoleculare din cele două substanțe.

Activitate independentă

Trasați săgeți între substanțele organice considerate și tipul legăturilor intermoleculare conținute, respectiv punctul de fierbere corespunzător. Justificați alegerea făcută.

Legături de hidrogen	$CH_3 - CH_3$ etan	– 88,6°C
Forțe (legături van der Waals)	$CH_3 - CH_2 - OH$ etanol	78°C

S-a constatat că în cadrul unei serii omoloage, restul de hidrocarbură poate influența gradul de manifestare a unei proprietăți chimice, dar nu schimbă proprietatea respectivă. De exemplu, substituenții de ordinul I legați de benzen, măresc reactivitatea acestuia în reacțiile de substituție, prin creșterea densității de electroni pe nucleu. Prezența substituenților de ordinul II micșorează reactivitatea nucleului benzenic de care sunt legați, în aceeași reacție de substituție.

Să ne amintim!

a. Substituenții de ordinul I: $-CH_3$; $-CH_2-CH_3$; $-X$; $-OH$; $-NH_2$; $-OR$ etc.

b. Substituenții de ordinul II: $-NO_2$; $-COOH$; $-CHO$; $-CN$ etc.

Activitate independentă

Scrie ecuațiile reacțiilor de clorurare ale benzenului (fenolului) și respectiv nitrobenzenului. Care dintre reacții decurge mai ușor?

În concluzie, *grupa funcțională are rol hotărâtor* în stabilirea proprietăților substanțelor organice, acestea fiind determinate într-o manieră mai mică de restul de hidrocarbură. De aceea se impune *clasificarea compușilor organici după gruparea funcțională conținută.*

Heteroatomii sau grupele de heteroatomi pot substitui unul sau mai mulți atomi de hidrogen în hidrocarbură, luând astfel naștere compuși organici cu funcțiuni organice de o anumită valență: *funcțiune organică monovalentă, divalentă* și *respectiv trivalentă* (fig. 2)

În afara compușilor care conțin același tip de grupare funcțională legată de un rest de hidrocarbură, există și un număr foarte mare de compuși care au mai multe grupări funcționale diferite. Aceste substanțe alcătuiesc clasa de compuși cu *funcțiuni organice mixte.*

Deoarece fiecare grupare funcțională are un comportament bine definit, este ușor de dedus că suprapunerea însușirilor provenite de la mai multe funcțiuni diferite și interacțiunea dintre ele, vor determina o reactivitate chimică complexă, cu foarte multe posibilități de manifestare.

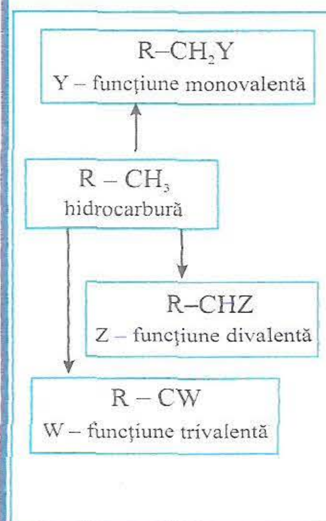


Fig. 2. Clasificarea funcțiunilor organice după valență

Tabelele următoare prezintă clasificarea compușilor organici după natura grupei funcționale conținute, formula grupei funcționale, denumirea științifică dar și cei mai importanți reprezentanți ai clasei corespunzătoare.

Tip grupă funcțională		Compuși organici	Formulă generală	Reprezentanți. Denumire
Funcțiuni monovalente	halogen – X (F, Cl, Br, I)	compuși halogenați	R – X R – radical hidrocarbonat	CH_3Cl clorometan
	hidroxil – OH	alcooli	$R-CH_2-OH$ R – radical hidrocarbonat	CH_3-CH_2-OH etanol
		fenoli	Ar – OH Ar – radical aromatic	OH (inel benzenic) benzenol (fenol)
	amino $-NH_2$	amine	$R-NH_2$ R – radical hidrocarbonat	NH_2 (inel benzenic) benzenamină (anilină)

Tip grupă funcțională		Compuși organici	Formulă generală	Reprezentanți. Denumire
Funcțiuni divalente	carbonil $>C=O$	aldehide	$R(H)C=O$ R – radical hidrocarbonat	$CH_3-CH=O$ etanal
		cetone	$R(R')C=O$ R, R' – radicali hidrocarbonați	$(CH_3)(CH_3)C=O$ propanonă
Funcțiuni trivalente	carboxil $-C(=O)OH$	compuși carboxilici	$R-C(=O)OH$	CH_3-COOH acid etanoic
	alcoxicarbonil $-C(=O)O-$	esteri (derivați ai acizilor *carboxilici*)	$R-C(=O)O-R'$	$CH_3-C(=O)O-CH_2-CH_3$ etanoat de etil
	cloroformil $-C(=O)Cl$	cloruri acide (derivați ai acizilor *carboxilici*)	$R-C(=O)Cl$	$CH_3-C(=O)Cl$ clorură de etanoil
	amido $-C(=O)NH_2$	*amide* (derivați ai acizilor *carboxilici*)	$R-C(=O)NH_2$	$CH_3-C(=O)NH_2$ etanamidă
	ciano $-C\equiv N$	nitril (derivați ai acizilor *carboxilici*)	$R-C\equiv N$	$CH_3-C\equiv N$ etannitril
	$-C(=O)-O-C(=O)-$	anhidride (derivați ai acizilor *carboxilici*)	$R-C(=O)-O-C(=O)-R$	$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$ anhidridă acetică
Funcțiuni mixte	hidroxil $-OH$ carboxil $-COOH$	hidroxiacizi	$R-CH(OH)-COOH$ R – radical hidrocarbonat	$C_6H_4(OH)COOH$ acid 2-hidroxi-benzen-carboxilic
	amină $-NH_2$ carboxil $-COOH$	*aminoacizi*	$R-CH(NH_2)-COOH$ R – radical hidrocarbonat	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$ acid 2 aminopropanoic
	carbonil $>C=O$ hidroxil $-OH$	zaharide (carbohidrați)	$C_nH_{2n}O_n$	$CH=O-(CHOH)_4-CH_2-OH$ aldohexoză

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Asociază cifra corespunzătoare substanţelor din coloana A cu litera corespunzătoare clasei de funcţiuni organice de care aparţin, din coloana B.

A	B
1. izopren	a. alchene
2. etanal	b. alcadiene
3. acetofenonă	c. arene
4. p-xilen	d. aldehide
5. acetilenă	e. cetone
	f. alchine

2. Completează în caiet tabelul de mai jos.

Formulă de structură	Denumire IUPAC	Grupare funcţională	Clasă de compuşi organici
	2-metil-1-butenă		
$C_6H_5-CH_2-OH$			
			Acid dicarboxilic cu 3 atomi de C
		– grupare carboxil – grupare hidroxil – 3 atomi de C	

3. Află formula moleculară şi scrie izomerii corespunzători pentru substanţele următoare:

a. hidrocarbură aromatică mononucleară cu 90,56% C;

b. monoalcool saturat care conţine 21,62% O;

c. compus clorurat saturat cu 71,71% Cl;

d. diamină ciclică saturată care are 38,88% N;

e. acid dicarboxilic aromatic a cărui sare de argint conţine 16,84% O.

4. O substanţă organică conţine 62,06% C, 10,34% H şi are densitatea faţă de aer egală cu 2,007.

a. Află formula moleculară a substanţei.

b. Propune cel puţin 3 aranjamente structurale aciclice, care să conţină grupări funcţionale diferite.

5. Prin arderea a 0,2 moli dintr-o hidrocarbură se obţin 17,92 L CO_2 şi 10,8 g H_2O. Află formula moleculară, scrie şi denumeşte izomerii (IUPAC), corespunzători acesteia.

6. Un volum de 67,2 mL (c.n.) substanţă organică cu formula moleculară $C_4H_8O_2$ este supusă arderii, cu o cantitate de aer în exces cu 20%.

a. Află formula procentuală şi raportul de masă al substanţei.

b. Numărul de atomi de C şi numărul de atomi de elemente organogene conţinute în cantitatea dată.

c. Volumul de aer necesar arderii.

d. Compoziţia volumetrică şi de masă a amestecului rezultat la ardere.

e. Izomerii de funcţiune şi clasa de compuşi organici de care aparţin.

7. Raportul dintre numărul atomilor de C existenţi în hidrocarbura aciclică A şi substanţa organică B este de 0,75. Cunoscând că cele două substanţe au N.E. = 0, iar raportul de masă în substanţa B este C : H : O = 24 : 5 : 8, determină:

a. formulele moleculare ale substanţelor A şi B;

b. un aranjament structural pentru A şi cel puţin 2 aranjamente posibile pentru substanţa B, cu grupe funcţionale diferite;

c. procentul de C al amestecului echimolecular de A şi B.

I.2. IZOMERIA COMPUȘILOR ORGANICI



Fig. 3. Jöns Jacobs Berzelius (1779-1848)

Teoria clasică a structurii compușilor organici elaborată de A. M. Butlerov în 1861 permite cunoașterea modului de legare a atomilor și a interacțiilor care apar între aceștia. Însă aceasta nu permite determinarea așezării relative a atomilor unei molecule în spațiu, adică *configurația* lor – aspect important în caracterizarea unui compus organic.

• *Definiția și clasificarea izomerilor*

Termenul de *izomer* (*isos* – aceeași, *meros* – parte) a fost folosit pentru prima dată în anul 1834 de către J. J. Berzelius (fig. 3). Cu ceva timp înaintea lui, Friederich Wöhler constatase că ureea și cianatul de amoniu au aceeași formulă moleculară – CH_4N_2O, dar sunt substanțe diferite.

Izomerii sunt substanțe cu aceeași formulă moleculară, dar cu structură și proprietăți diferite.

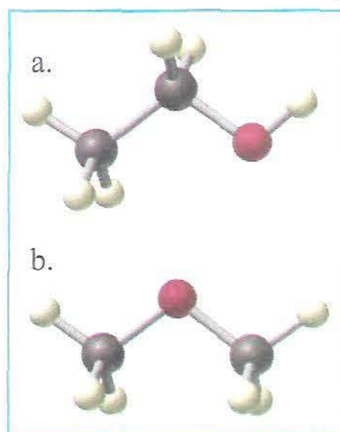


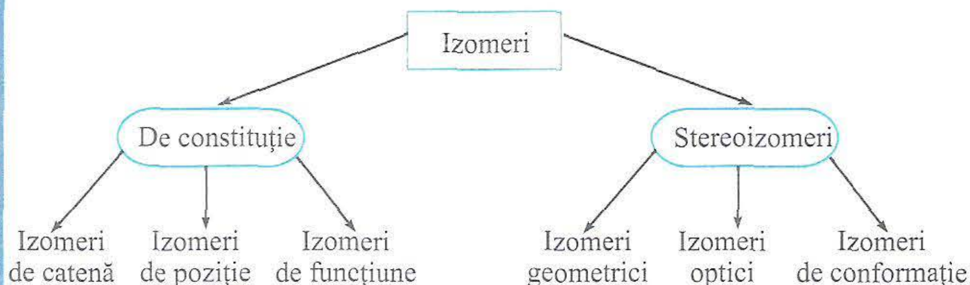
Fig. 4. Modele structurale ale unor izomeri de funcțiune: a. etanol; b. dimetileter

Clasificarea izomerilor se face în funcție de cauza care determină deosebirile dintre aceștia:

a. *izomerii de constituție* diferă prin modul de legare al atomilor între ei;

b. *stereoizomerii* sunt izomerii în care atomii constituenți legați în mod identic, diferă prin modul lor de aranjare în spațiu.

Schema de mai jos prezintă o clasificare mai amănunțită a izomerilor.



Activitate independentă

Scrie structurile corespunzătoare următorilor izomeri și stabilește relația de izomerie dintre aceștia.

a. 2-pentenă b. 3-metil-2-butenă

c. metilciclobutan d. 3-metil-1-butenă

Să ne amintim!

Izomerii de:

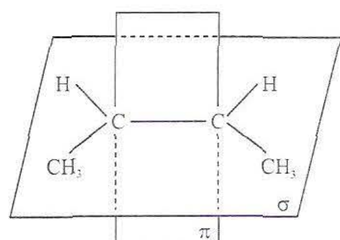
–*catenă* diferă prin forma catenei;

–*poziție* diferă prin poziția legăturii multiple sau a grupei funcționale în cadrul catenei;

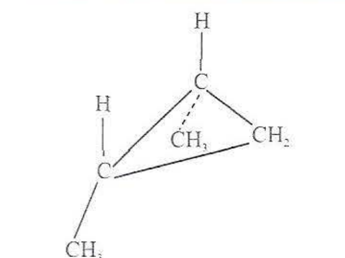
– *funcțiune* diferă prin natura grupei funcționale.

• *Izomeri geometrici*

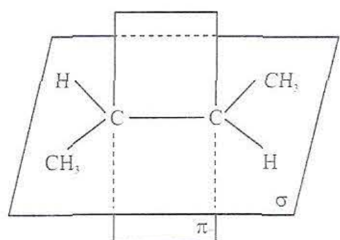
Izomeria geometrică apare datorită rigidității legăturii duble sau a unui ciclu de atomi. Spre deosebire de legătura simplă, care permite rotația liberă a substituenților de C, legătura dublă și respectiv, ciclul de atomi „obligă" substituenții să aibă o dispunere fixă. În acest mod substituenții diferiți legați de atomii de C ai legăturii duble sau de atomii de C vecini dintr-un ciclu, adoptă poziții diferite față de planul de referință (planul legăturii π sau planul ciclului de atomi).



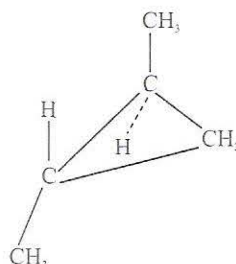
Z(cis) – 2-butena



Z(cis) dimetil-ciclopropan



E(trans) 2-butena



E(trans) dimetil-ciclopropan

Fig. 5. Izomerii geometrici pentru: a. 2-butenă; b. 1,2-dimetil-ciclopropan

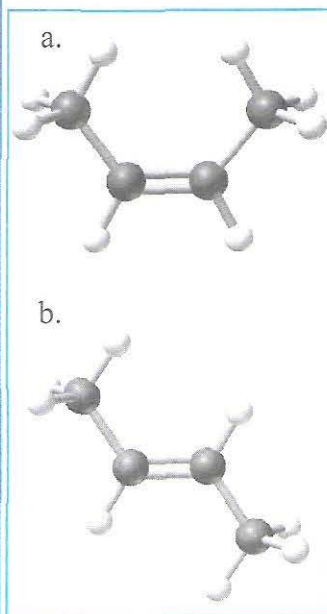


Fig. 6. Modele structurale ale butenei: a. cis-2 butena; b. trans-2 butena

Exemplele de mai sus arată că izomerii geometrici sunt caracteristici sistemelor nesaturate (cu legături duble), dar și compușilor ciclici. Izomerii geometrici se clasifică în:

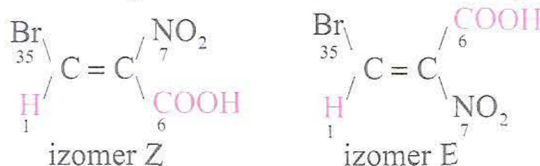
a) *izomeri cis*, în care substituenții identici se află de aceeași parte a planului de referință;

b) *izomeri trans* în care substituenții identici sunt de o parte și de alta a planului de referință.

Pentru situațiile în care toți cei patru substituenți sunt diferiți, pentru denumirea izomerilor geometrici se folosesc apelativele de izomer Z și izomer E.

În determinarea izomerilor Z-E *substituenți de referință* sunt cei care au *numărul atomic minim* al atomului legat de carbonul legăturii duble.

Exemplu: Izomerii Z-E pentru acidul 2-nitro-3-bromopropenoic



Activitate independentă

Scrie izomerii Z-E pentru: a) 1-amino-2-cloropropenă; b) 1-cloro-1-butenă; c) 1-cloro-2-metil-ciclobutan.

• *Izomeri optici*

În anul 1815 chimistul francez Jean Baptiste Biot (fig. 7) a observat pentru prima dată că unele substanțe au proprietatea de a roti planul luminii polarizate. Astfel de substanțe au fost numite *substanțe optic active*.


Fig. 7. Jean Baptiste Biot (1774-1862)

Activitatea optică se datorează atât *structurii cristaline* a substanțelor, cât și *structurii moleculelor*; din acest punct de vedere există două categorii de substanțe optic active.

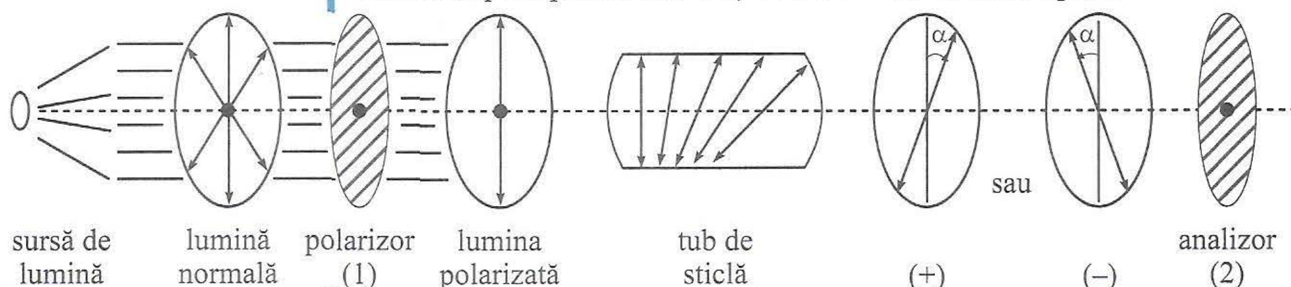

Fig. 8. Cuarț

Din prima, fac parte în special *substanțele cristaline anorganice* cum ar fi cuarțul (fig. 8), cloratul de sodiu, sulfatul de zinc, acidul iodic etc. Prin topire sau dizolvare, activitatea optică a acestor substanțe dispare.

Substanțe organice precum acidul tartric, acidul lactic, zahărul etc. *rotesc planul luminii polarizate* în orice stare de agregare, cât și în soluție; activitatea optică în acest caz este determinată de *structura internă a moleculelor*.

Activitatea optică se măsoară cu aparate numite *polarimetre*. Acestea sunt alcătuite în principal din două dispozitive numite *nicoli*, între care se așază un tub de sticlă cu substanța sau soluția de cercetat.

Lumina normală (naturală) conține vectorul câmp electric și vectorul câmp magnetic, într-un număr infinit de planuri, pe direcția de propagare. În lumina plan-polarizată, acești vectori sunt în același plan.



Primul nicol (1) este fix și polarizează lumina normală. Cel de-al doilea nicol este mobil pe o scală gradată și cu ajutorul lui se determină unghiul de rotație α. Fiecărei substanțe optic active îi este caracteristică o anumită valoare a unghiului de rotație numită *rotație specifică* $[\alpha]$ (fig. 9).

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c} \cdot 100$$

α – unghi de rotație
l – lungimea străbătută
c – concentrația soluției

Fig. 9. Calculul [α] *pentru soluții de substanțe optic active*

Substanțele optic active se prezintă sub formă de *izomeri optici*.

Enantiomerii sunt izomeri optici care rotesc planul luminii polarizate cu același unghi, dar în direcții opuse. De aceea ei se mai numesc și antipozi optici.

Enantiomerii se clasifică în:

a. *dextrogir* – enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre dreapta, în sensul acelor de ceasornic și se notează cu (+);

b. *levogir* – rotește planul luminii polarizate cu aceeași valoare a unghiului, dar în sens opus acelor de ceasornic, adică spre stânga; se notează cu (–).

Louis Pasteur (1848-1854) a dovedit semnificația termenului de *amestec racemic, care reprezintă amestecul echimolecular al celor doi antipozi optici. Amestecul racemic este optic inactiv și se notează cu* (±).

În cursul sintezelor organice substanțele optic active se obțin de obicei sub formă de amestecuri racemice. Numai în procesele biochimice din organismele vii, se poate obține unul din enatiomeri.

Știați că ...

– dextrogir provine din lat. *dextro* – dreapta; levogir vine de la lat. *laevo* – stânga; racemic de la lat. *racemus* – ciorchine de struguri?

Activitate independentă

Explică de ce amestecul racemic nu prezintă activitate optică, cu toate că este format din componente optic active.

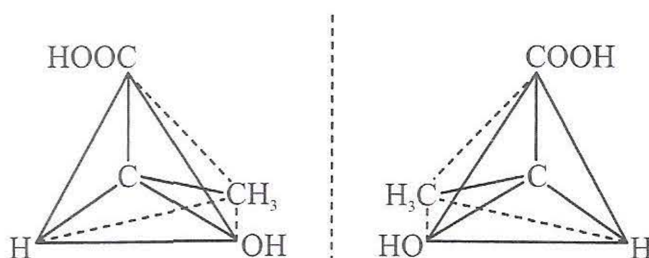
Prin analiza unui număr mare de substanțe optic active de natură organică s-a constatat că acestea sunt alcătuite din *molecule asimetrice*.

Astfel s-a constatat că pentru a prezenta activitate optică, moleculele substanțelor nu trebuie *să fie superpozabile* prin mișcări de rotație sau translație, cu imaginea structurii lor în oglindă. Această proprietate este cunoscută în chimie sub numele de *chiralitate*, de la cuvântul grecesc „cheir" – mână (denumirea este sugerată de nesuperpozabilitatea celor două mâini, care se află în relație obiect-imagine în oglindă – fig. 10).

Moleculele care nu au plan de simetrie sunt *molecule chirale*, iar cele care prezintă plan de simetrie se numesc *molecule achirale*. Chiralitatea moleculelor organice este determinată de obicei de prezența unui *centru chiral*, care este constituit dintr-un *atom de C asimetric sau chiral*.

Atomul de C chiral este legat de patru substituenți diferiți și este marcat printr-un asterisc în moleculă.

Un exemplu de moleculă cu atom de C chiral este molecula de acid 2-hidroxopropanoic (acid lactic), iar izomerii săi optici (enantiomerii) pot fi reprezentați ca în imaginea de mai jos, folosind *formulele de configurație*.



În formulele prezentate, legăturile atomului de C asimetric cu H și gruparea OH sunt orientate spre privitor, iar legăturile COOH, respectiv CH_3, sunt în spatele planului hârtiei (linia punctată dintre cele două formule reprezintă o oglindă virtuală).

Formulele de configurație care reprezintă modelul tetraedric al celor doi enantiomeri sunt greu de reprezentat grafic. Din această cauză se folosesc *formulele de proiecție*, în care toți substituenții se rotesc într-un plan în care se află și atomul de C asimetric. Ele au fost introduse pentru prima dată de Emil Fischer în 1881. În această reprezentare legăturile dirijate în spate se scriu pe verticală, iar cele dinspre privitor sunt dispuse orizontal. Astfel cei doi enantiomeri ai acidului lactic pot fi scriși:



Perechea (+, –)

Activitate independentă

Identifică dacă următoarele substanțe prezintă atomi de C chiral și scrie enantiomerii corespunzători, folosind formule de proiecție.

a. 2-butanol; b. 2-cloro-2-metilbutan; c. 1-amino-1-bromoetan.

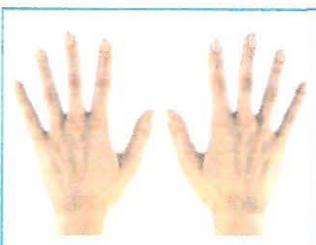


Fig. 10. Cele două mâini se află în relația de chiralitate

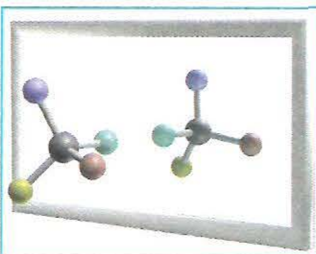


Fig. 11. Atom de C chiral într-o structură tetraedrică

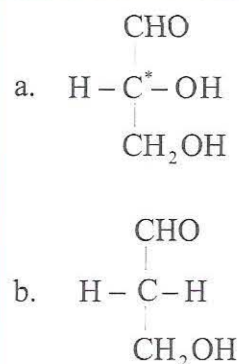


Fig. 12. Moleculă chirală (a) și moleculă achirală (b)

Știați că ...

– termenul de chiralitate a fost propus de către Kelvin (sf. sec. al XIX-lea) și introdus în chimie în anul 1964?

Știați că ...

– acidul lactic (±) se găsește în laptele acru, acidul lactic (+) a fost izolat din mușchii animalelor superioare, iar acidul lactic (–) este obținut prin fermentația unui anumit tip de zahăr?

Enantiomerii au în general, aceleași proprietăți fizice (puncte de fierbere, puncte de topire, densități, indici de refracție etc.).

Reacțiile enantiomerilor cu substanțe optic inactive sunt identice. Numai dacă aceștia reacționează cu alte substanțe optic active, procesele chimice respective pot decurge cu viteze mult diferite.

Activitatea optică a unor substanțe se poate conserva în cursul unor transformări sau poate să dispară în alte reacții chimice.

Activitate independentă

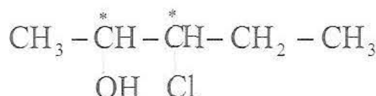
a. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice ale acidului lactic de:
   – deshidratare;
   – esterificare cu metanol;
   – neutralizare cu NaOH.

b. În care dintre aceste reacții chimice se conservă activitatea optică?

• ******Diastereoizomeri*

Substanțele organice care conțin „n" atomi de C chiral, prezintă un *număr de izomeri optici (stereoizomeri) egal cu* 2^n.

De exemplu 3-cloro-2-pentanolul are 2 atomi de C chiral și 4 izomeri optici, conform formulei considerate.



$$CH_3-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(Cl)-CH_2-CH_3$$

Acid tartric	P.t. (°C)	ρ (28°C)
Acid (+)	170	1,760
Acid (–)	170	1,760
Acid (±)	206	1,697
Acid mezo	140	1,737

Fig. 13. Proprietățile fizice ale acizilor tartrici

Și în acest caz scrierea simplificată a structurilor izomerilor optici se face folosind formulele de proiecție tip Fischer. Astfel se scriu pe verticală atomii de C asimetrici, de care sunt legați substituenții corespunzători. Se obține astfel prima pereche de enantiomeri (1) și (2). Pentru scrierea celei de a doua perechi de enantiomeri (3) și (4), se mențin în aceeași poziție substituenții unui atom de C chiral și se inversează substituenții scriși pe orizontală ai celui de-al doilea atom de C chiral.

Cei patru izomeri optici ai substanței de mai sus pot fi scriși:

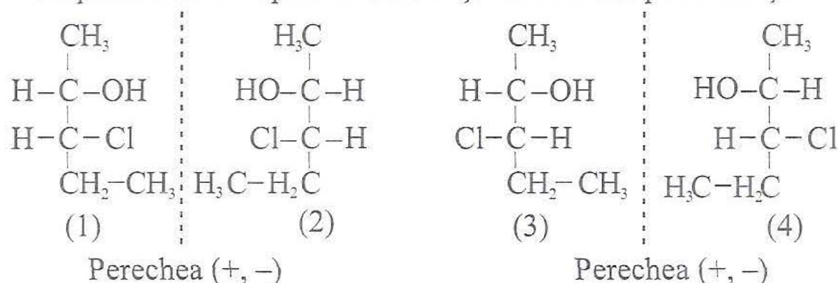




Fig. 14. Emil Fischer (1852-1919)

Formele optice indicate constituie două *perechi de enantiomeri* (1, 2) și (3, 4). Acestea sunt capabile să formeze doi racemici cu proprietăți fizice diferite. Formele 1 și 2 nu sunt enantiomerii formelor 3 și 4.

Izomerii optici care nu se află în relația obiect-imagine, cu toate că sunt nesuperpozabili, se numesc diastereoizomeri. Diastereoizomeri sunt (1-3), (2-3), (1-4) și (2-4).

Atât enantiomerii, cât și diastereoizomerii reprezintă stereoizomerii substanței considerate.

Activitate independentă

Scrie izomerii optici corespunzători 2-amino-3-clorobutanului. Identifică perechile de enantiomeri şi diastereoizomerii.

Există molecule cu mai mulţi *atomi de C chiral* însă cu unele particularităţi de structură identică; în acest caz numărul izomerilor optici se reduce.

Acidul tartric prezintă doi atomi de C chiral, de care se leagă aceiaşi substituenţi (fig. 15).

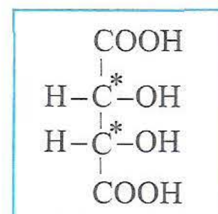
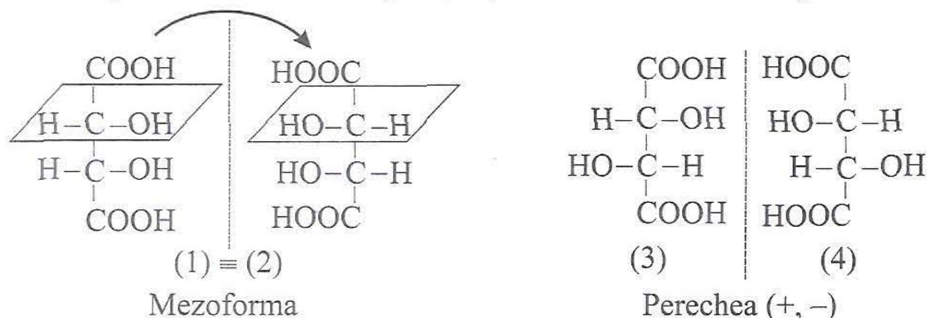


Fig. 15. Formula de proiecţie a acidului tartric

Dacă reprezentăm izomerii optici, obţinem structurile de mai jos.



Formele 1 şi 2 reprezintă una şi aceeaşi substanţă, deoarece se află în relaţia de suprapunere printr-o mişcare de translaţie simplă aşa cum este prezentată în imagine. În plus se observă că structura (1), respectiv (2), prezintă plan de simetrie, ceea ce înseamnă că molecula corespunzătoare este achirală.

Stereoizomerul acidului tartric care nu prezintă activitate optică se numeşte *mezoformă* sau în cazul considerat, acid mezotartric.

Perechea (3-4) reprezintă substanţe optic active adică enantiomeri (+) şi (–). Structurile celor doi izomeri se află în relaţia obiect-imagine în oglindă. În raport molar de 1 : 1, cei doi enantiomeri alcătuiesc un amestec racemic, optic inactiv.

Mezoforma acidului tartric ca şi amestecul racemic al celor doi enantiomeri se aseamănă, fiind optic inactive. Deosebirea constă în faptul că numai racemicul poate fi separat prin metode adecvate în enantiomeri. Mezoforma (1) se află într-o relaţie de diastereoizomerie cu enantiomerii (3) şi (4).

Substanţele organice cu activitate optică pot fi întâlnite la toate clasele de compuşi funcţionali, cu condiţia ca acestea să prezinte fenomenul de chiralitate (nesuperpozabilitate).

Izomeria optică este însă frecvent întâlnită la compuşii organici naturali. Aminoacizii, proteinele, zaharidele etc. sunt clase de compuşi din organismele vii, a căror comportare în procesele biochimice este determinată nu numai de natura grupelor funcţionale conţinute, cât mai ales de activitatea optică pe care o au (vezi Capitolul III).

Ştiaţi că ...

– acidul tartric dextrogir a fost primul stereoizomer separat din vinul nou?

– mezo – provine de la grecescul *mesos* – mijloc?

Exerciţii şi probleme aplicative

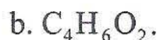
1. Citeşte textul lecţiei şi arată care este diferenţa dintre:

a. izomerii de constituţie şi stereoizomeri;
b. izomerii geometrici şi izomerii optici;
c. dextrogir şi levogir;
*d. enantiomeri şi diastereoizomeri;
*e. amestec racemic şi mezoformă.

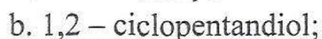
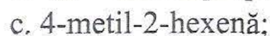
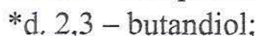
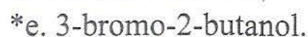
2. Alege varianta corectă pentru fiecare din afirmaţiile următoare:

– Configuraţia unei molecule se referă la aşezarea relativă a atomilor:
a. în spaţiu; b. în plan.
– Izomerii au structuri diferite, deci au proprietăţi:
a. diferite; b. identice.
– Izomerii geometrici sunt caracteristici substanţelor:
a. aciclice saturate; b. ciclice saturate.
– Pot roti planul luminii polarizate, substanţele formate din:
a. molecule chirale; b. molecule achirale.
– *Diastereoizomerii sunt izomeri optici care se află în relaţia:
a. obiect-imagine în oglindă; b. nesuperpozabilitate.
– *Mezoforma este un izomer:
a. optic activ; b. optic inactiv.

3. Grupează izomerii de constituţie şi stereoizomerii pentru substanţele cu următoarele formule moleculare:

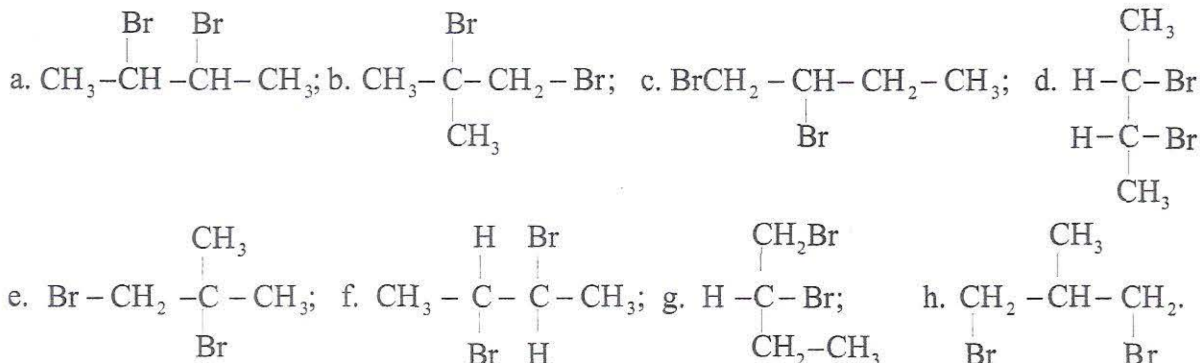

a. C_5H_{10};

b. $C_4H_6O_2$.

4. Scrie stereoizomerii corespunzători următoarelor substanţe:


a. 1,2 – dicloropropena;

b. 1,2 – ciclopentandiol;

c. 4-metil-2-hexenă;

*d. 2,3 – butandiol;

*e. 3-bromo-2-butanol.

5. Identifică care din următoarele structuri sunt:

– identice;
– stereoizomeri;
– izomeri de constituţie.



6. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice de mai jos și studiază izomeria geometrică și izomeria optică a compușilor organici implicați în acestea.

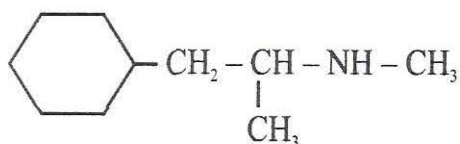
– Adiția acidului clorhidric la 1-butenă;
– Reacția 2-butenei cu apa;
– Monoclorurarea toluenului la catena laterală;
– *Polimerizarea izoprenului;
– Adiția bromului la ciclohexenă;
– Adiția acidului clorhidric la 2-butină.

7. Ce volum de acid tartric (+) 0,4 M este necesar de adăugat peste 600 mL soluție acid tartric (–) 1 M, astfel încât amestecul rezultat să fie optic inactiv?

8. Se amestecă soluție 0,2 M acid lactic (+) cu soluție acid lactic (–), astfel încât să rezulte 1,4 L soluție amestec racemic 0,286 M.

a. Ce volum de soluție acid lactic (+) este necesar?
b. Care este concentrația molară a soluției folosite de acid lactic (–)?

9. Compusul cu formula structurală de mai jos este folosit în medicină pentru decongestionarea căilor nazale.



Pentru această substanță:

a. scrie denumirea IUPAC;
b. identifică atomii de C chiral și scrie izomerii optici;
c. menționează caracteristicile structurale;
d. calculează procentul de azot;
e. care este volumul de CO_2 care se obține la arderea a 250 mmoli?

I.3. TIPURI DE REACȚII ÎN CHIMIA ORGANICĂ

Dezvoltarea chimiei organice ca știință a presupus și descoperirea a noi substanțe naturale sau de sinteză. La ora actuală numărul substanțelor organice este foarte mare, iar fiecare din acestea presupune o comportare fizico-chimică proprie. Studiul multitudinii reacțiilor chimice ale compușilor organici reprezintă o problemă, iar o modalitate de abordare ar fi găsirea unor criterii de clasificare cât mai cuprinzătoare.

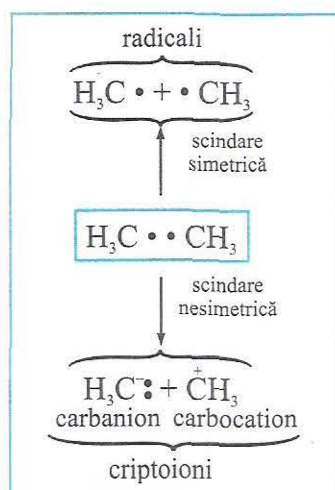


Fig. 16. Exemple de scindări ale legăturii C-C din etan

În majoritatea reacțiilor chimice organice au loc *scindări* (ruperi) de legături chimice în reactanți (fig.16), și *formarea* de legături noi între particule, în produșii de reacție. În compușii organici cel mai greu se rup legăturile simple nepolare (de exemplu în alcani), iar cele mai reactive substanțe sunt acelea care conțin legături π, între atomi identici sau diferiți (ex. alchene, alchine, aldehide etc.).

Rolul reactanților într-un proces chimic organic este diferit. Se disting astfel *substratul* (substanța organică care suferă transformarea) și *reactantul* (substanța care atacă substratul și produce transformarea). De obicei substratul este o substanță organică (hidrocarbură sau derivat de hidrocarbură), iar reactantul este o substanță anorganică sau chiar o altă substanță organică.

Tipul de reacție chimică este determinat atât de natura reactanților, cât și de condițiile de lucru. Reactanții identici aflați în condiții diferite de lucru, formează produși de reacție cu totul diferiți. De aici reiese rolul foarte important al catalizatorilor, temperaturii, presiunii, dar și a altor factori în desfășurarea proceselor chimice.

Catalizatorii sunt substanțe care favorizează anumite reacții chimice, regăsindu-se cantitativ la sfârșitul acestora.

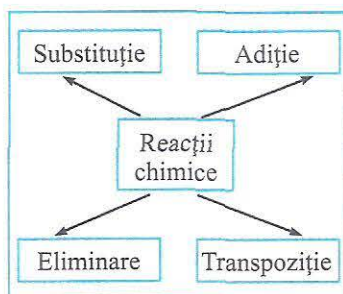


Fig. 17. Clasificarea reacțiilor compușilor organici

În urma reacțiilor compușilor organici se obține un *produs principal*, alături de unul sau mai multe *produse secundare*. Amestecul final de reacție poate conține într-o proporție mai mare sau mai mică și reactanți netransformați.

Activitate independentă

Scrie ecuația reacției de monoclorurare a etanului și indică substratul, reactantul, produsul principal și pe cel secundar.

O clasificare relativ completă a reacțiilor compușilor organici este prezentată în fig. 17.

• Reacția de substituție

1. *Reacțiile de substituție* sunt caracteristice în general substanțelor organice cu legături simple polare sau nepolare, care se pot scinda sub acțiunea diverșilor reactanți.

Reacția de substituție este procesul chimic prin care unul sau mai mulți atomi din substrat sunt înlocuiți cu atomi sau grupe de atomi din reactant.

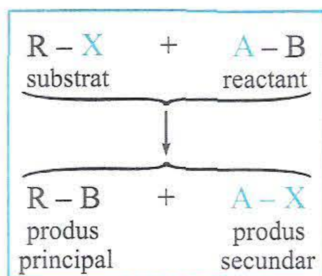


Fig. 18. Forma generală a reacției de substituție

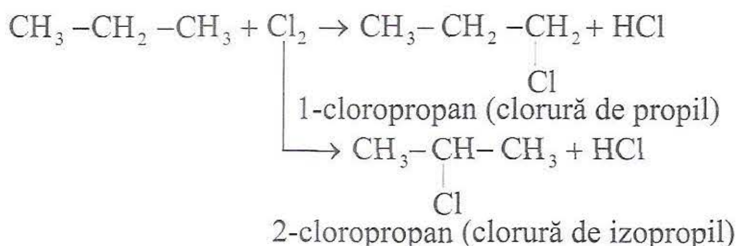
Forma generală a reacțiilor de substituție este dată în fig. 18.

Câteva din *reacțiile de substituție* studiate anul trecut, dar și din cele pe care le veți învăța anul acesta, se află enumerate în tabelul următor.

Substrat	Reactanți	Condiții	Produși de reacție
1. Alcani	X_2 (Cl_2, Br_2)	400-600 °C sau hν	Derivați halogenați
	HNO_3	t °C	Nitroderivați
2. Alchene	X_2 (Cl_2, Br_2)	500 °C	Derivați halogenați în poziție alilică
	N-bromsuccinimida	CCl_4	
3. Arene la nucleu	X_2 (Cl_2, Br_2)	FeX_3 sau AlX_3	Halogenoarene
	HNO_3	H_2SO_4	Nitroarene
	H_2SO_4	uneori t °C	Acizi arilsulfonici
	R – X	$AlCl_3$ anhidră	Arene cu catenă laterală
	$R-CH=CH_2$	$AlCl_3$ umedă sau acizi	
	R – COCl	$AlCl_3$ anhidră	Cetone aromatice
4. Arene la catena laterală	X_2 (Cl_2, Br_2)	hν	Arene substituite cu halogen la catena laterală
5. Derivați halogenați	NH_3	–	Amine
	H_2O	NaOH, t °C	Alcooli
	KCN	–	Nitrili
6. Alcooli	R – COOH	H_2SO_4	Esteri
7. Amine	R – X	NH_3 sau t °C	Amine alchilate
	R – COCl R – COOH $(R-CO)_2O$	–	Amine acilate

Exemple de reacții de substituție

A. *Monohalogenarea propanului* are loc fotochimic (hν) sau la temperatură ridicată (300-600°C).



S-a constatat că în proporție mai mare se obține clorura de izopropil; aceasta înseamnă că cel mai ușor se substituie hidrogenul de la atomul de C secundar. În concluzie legătura C–H se scindează cel mai ușor pentru un atom de C terțiar, după aceea la un atom de C secundar și cel mai greu în cazul unui atom de C primar (fig. 19).

B. **Monohalogenarea butanului* decurge în condițiile descrise mai sus (lumină sau 400 – 600 °C). În amestecul de reacție obținut se găsesc doi compuși, însă produsul substituit la C secundar este în proporția cea mai mare.

Să ne amintim!

• Atomii de C se clasifică după numărul covalențelor formate cu alți atomi de C în: nulari, primari, secundari, terțiari și cuaternari.

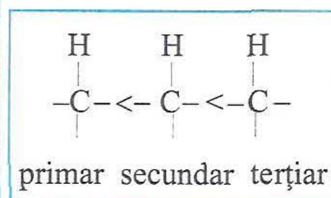
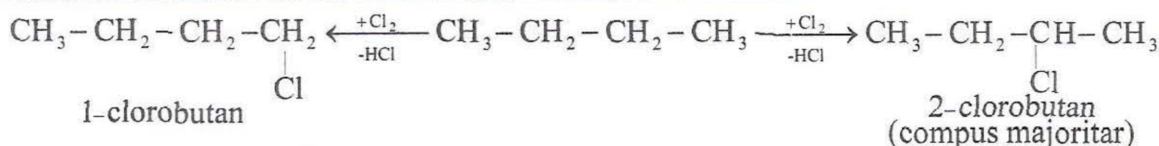
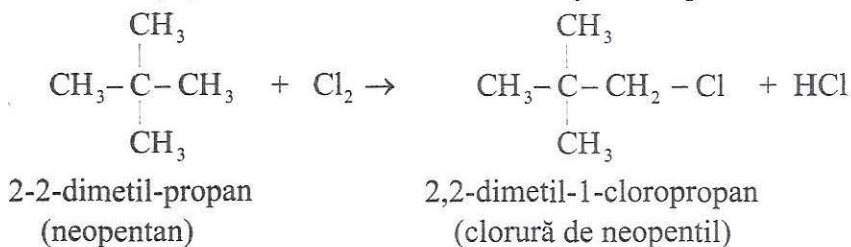


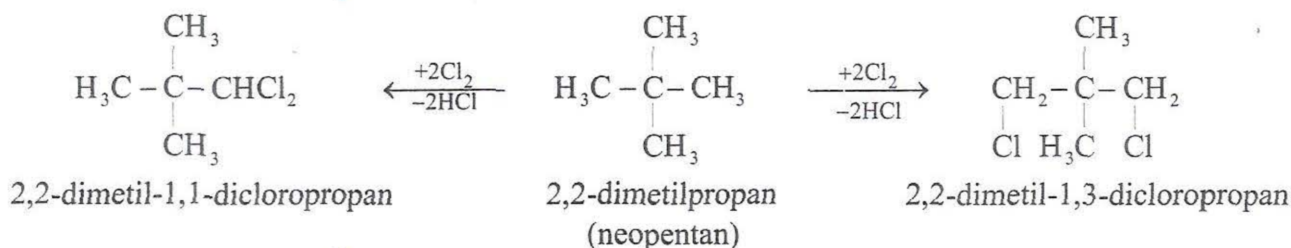
Fig. 19. Tendința de scindare a legăturii C–H din alcani

* *Conținut al curriculum-ului diferențiat (CD)*



C. **Monoclorurarea neopentanului* are loc cu obținerea unui singur produs de reacție, iar în cazul diclorurării se obțin două produse.





D. *Alchilarea benzenului* cu propenă

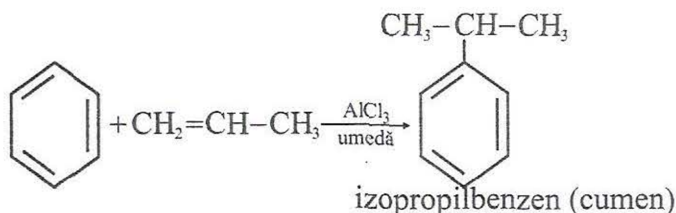



Fig. 20. Produse din cauciuc

Reacția este cunoscută în chimie sub denumirea de reacția Friedel-Crafts și se poate realiza și în prezență de H_2SO_4. Alchilbenzenii sintetizați pe această cale sunt folosiți pentru obținerea unor monomeri (ex. stirenul, α-metil-stirenul) utilizați la obținerea polimerilor și a cauciucurilor (fig. 20).

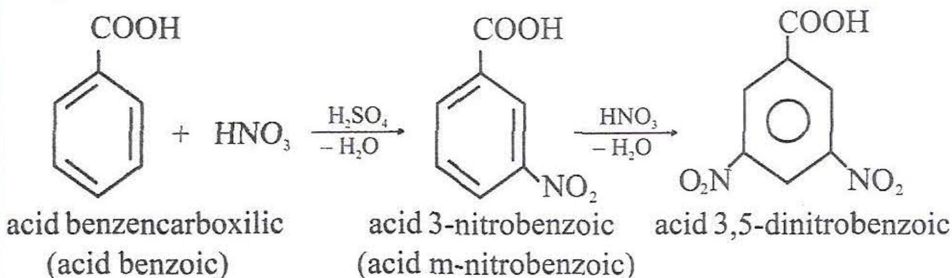
Activitate independentă

Scrie ecuația reacției izopropilbenzenului cu propena. Denumește produsele și arată în ce proporție se obțin.

Să ne amintim!

- Substituenții de ordinul I ($-CH_3$; $-OH$; $-X$; $-NH_2$ etc.) măresc reactivitatea nucleului benzenic.
- Substituenții de ordinul II ($-CHO$; $-COOH$; $-NO_2$; $-CN$ etc.) micșorează reactivitatea nucleului benzenic.

E. **Nitrarea acidului benzoic* are loc în prezență de amestec sulfonitric. Grupa carboxil dezactivează nucleul benzenic, fiind un substituent de ordinul II.



• **Reacția de adiție**

Această reacţie este caracteristică compuşilor nesaturaţi, care conţin legături multiple nepolare sau polare.

Reacția de adiție este procesul de rupere a legăturii π din legătura multiplă între doi atomi și fixarea la aceștia a atomilor sau grupelor de atomi din reactant.

Forma generală a reacţiei de adiţie este prezentată în fig. 21.

Cele mai importante reacţii de adiţie învăţate anul trecut sau pe care le veţi întâlni anul acesta, sunt enumerate în tabelul următor.

Substrat	Reactanți	Condiții	Produși de reacție
1. Alchene	H_2	Ni, Pt, Pd, t°C, p (atm)	Alcani
	$X_2 (Cl_2, Br_2)$	CCl_4	Derivați dihalogenați vicinali
	HX (HCl, HBr, HI)	$HgCl_2$ sau $FeCl_3$ pentru HCl	Derivați monohalogenați
	H_2O	H_2SO_4, t°C	Alcooli monohidroxilici
2. Alcadiene	H_2	Ni, Pt, Pd, t°C, p (atm)	Alcani
	$X_2 (Cl_2, Br_2)$	–	Derivați halogenați
	HX (HCl, HBr, HI)	–	Derivați halogenați
	H_2O	H_2SO_4, t°C	Dioli
3. Alchine	H_2	Ni	Alcani
		Pd/Pb^{+2}	Alchene
	$X_2 (Cl_2, Br_2)$	CCl_4	Derivați polihalogenați
	HX (HCl, HBr, HI)	Halogenuri metalice	Derivați monohalogenați nesaturați și/sau derivați dihalogenați saturați
	HCN	Cu_2Cl_2, NH_4Cl, t°C	Nitrili
	CH_3COOH	$Zn(CH_3COO)_2$, t°C	Acetați de vinil
	H_2O	H_2SO_4, $HgSO_4$, t°C	Aldehidă acetică și/sau cetone
4. Arene	Cl_2	hν	Hexaclorociclohexan
	H_2	Ni sau Pt, 250 °C	Cicloalcani
5. Compuși carbonilici	H_2	Ni	Alcooli primari sau alcooli secundari
6. Nitrili	H_2	Ni sau (alcool + Na)	Amine primare
7. Nitroderivați	H_2	Fe + HCl	Amine primare

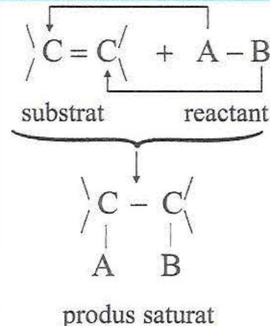


Fig. 21. Forma generală a reacției de adiție

Să ne amintim!

Regula lui Markovnikov

Adiția HX la alchene nesimetrice se face prin fixarea halogenului la cel mai substituit atom de C al legăturii duble.



Fig. 22. Produse din PVC

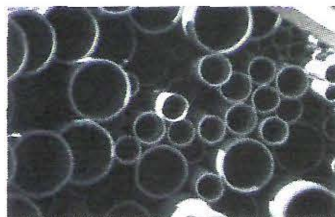


Fig. 23. PVC-ul este folosit la confecționarea țevilor

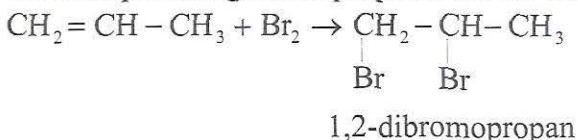


Fig. 24. Impermeabil

Exemple de reacții de adiție

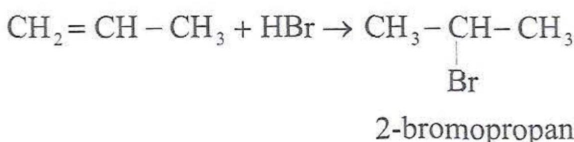
A. *Halogenarea alchenelor* se poate realiza fie cu X_2 (Cl_2, Br_2), fie cu hidracizi HX (HCl, HBr, HI).

De exemplu halogenarea propenei are loc astfel:



$$CH_2=CH-CH_3 + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-CH_3$$

1,2-dibromopropan

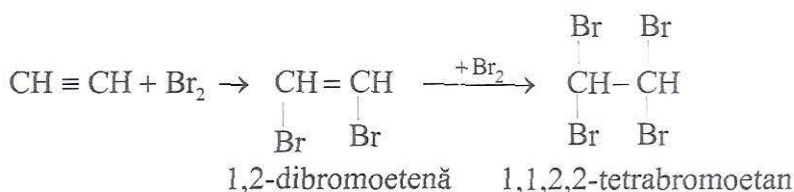


$$CH_2=CH-CH_3 + HBr \rightarrow CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3$$

2-bromopropan

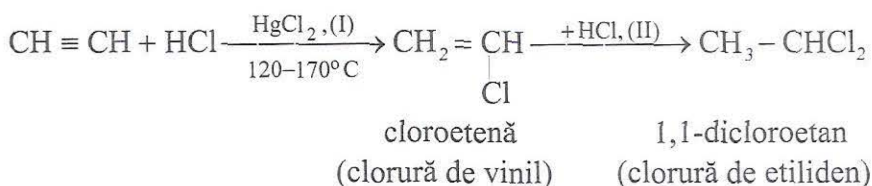
Propena este o alchenă nesimetrică, iar HBr este un reactant neomogen. Adiția hidracidului decurge în acest caz conform regulii lui Markovnikov.

B. *Halogenarea acetilenei* constă fie în adiția *halogenilor* (Cl_2,Br_2), fie în cea a *hidracizilor* (HCl, HBr).



$$CH\equiv CH + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH}=\underset{Br}{CH} \xrightarrow{+Br_2} \underset{Br}{\overset{Br}{CH}}-\underset{Br}{\overset{Br}{CH}}$$

1,2-dibromoetenă 1,1,2,2-tetrabromoetan



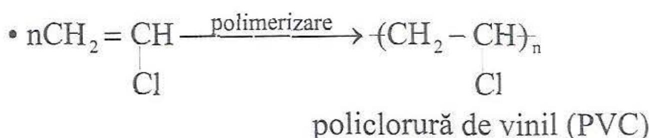
$$CH\equiv CH + HCl \xrightarrow[120-170^\circ C]{HgCl_2,(I)} CH_2=\underset{Cl}{CH} \xrightarrow{+HCl,(II)} CH_3-CHCl_2$$

cloroetenă (clorură de vinil) 1,1-dicloroetan (clorură de etiliden)

Din punct de vedere practic este importantă doar reacția de obținere a clorurii de vinil (I). Produsul rezultat constituie un monomer important la obținerea maselor plastice de tip PVC (fig. 22).

C. *Reacția de polimerizare* este un proces de adiție repetată a unui număr mare de molecule de monomer. Se obțin structuri macromoleculare numite polimeri care se folosesc în special la obținerea maselor plastice.

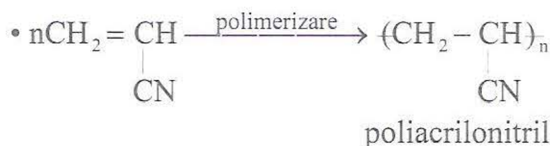
Exemple:



$$\bullet\ nCH_2=\underset{Cl}{CH} \xrightarrow{polimerizare} \left(CH_2-\underset{Cl}{CH}\right)_n$$

policlorură de vinil (PVC)

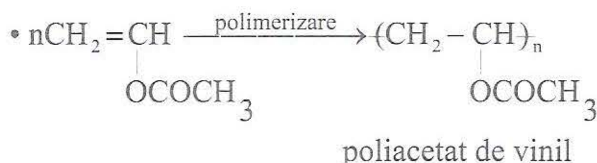
Policlorura de vinil (PVC) se utilizează la confecționarea de țevi și conducte (fig. 23), la fabricarea tâmplăriei, linoleum-ului, obținerea de încălțăminte și obiecte de marochinărie, impermeabile (fig. 24) etc.



$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{\text{polimerizare}} \left(CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\right)_n$$

poliacrilonitril

Poliacrilonitrilul constituie substanța din care se obțin fibre sintetice de tip melană (PNA); de asemenea este comonomer la obținerea cauciucului Buna N din care se fabrică furtunuri, haine de protecție etc.



$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{\text{polimerizare}} \left(CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}\right)_n$$

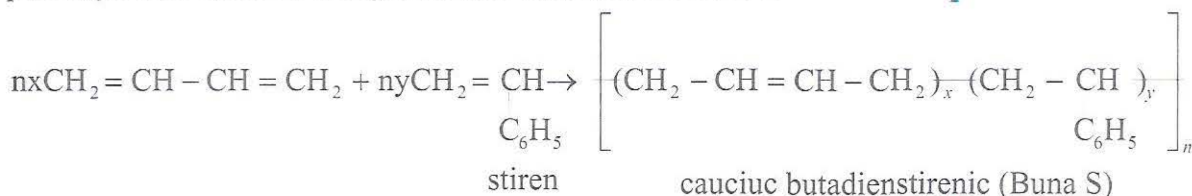
poliacetat de vinil

Poliacetatul de vinil este materia primă de bază la obținerea unor adezivi, vopselelor pentru zugrăveli (fig. 25), apretului textil etc.



Fig. 25. Vopsele

D. **Copolimerizarea butadienei cu monomerii vinilici* reprezintă reacția de poliadiție care stă la baza obținerii unor cauciucuri sintetice.



$$nx\,CH_2=CH-CH=CH_2 + ny\,CH_2=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[\left(CH_2-CH=CH-CH_2\right)_x\left(CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}\right)_y\right]_n$$

stiren — cauciuc butadienstirenic (Buna S)

Activitate independentă

Scrie ecuațiile reacțiilor de copolimerizare ale butadienei cu:

a. acrilonitril; b. α-metil-stiren.

Cauciucurile sintetice se obțin sub formă de latex (soluție cu o concentrație mică de cauciuc). Acesta se coagulează și apoi se prelucrează prin *vulcanizare*. Cauciucul vulcanizat este un elastomer folosit la obținerea anvelopelor, obiectelor de diferite forme, garniturilor, furtunurilor etc.

Să ne amintim!

• *Vulcanizarea* este procesul de tratare la cald a cauciucului brut cu sulf și alte materiale în scopul îmbunătățirii proprietăților acestuia.

E. *Reacțiile compușilor organici cu hidrogenul* sunt cel mai adesea reacții de adiție. Acestea se clasifică în:

a. *hidrogenare* – proces de adiție a H_2 la o legătură multiplă omogenă. Se pot hidrogena alchene, alchine, diene, arene, gliceride nesaturate etc.

Reacțiile de hidrogenare au loc în prezență de catalizatori (Ni, Pt, Pd etc.), la presiune și temperatură ridicată.

b. *reducere* – reacția în care hidrogenul se fixează la o legătură multiplă neomogenă (ex. $\rangle C=O$, $-C\equiv N$ etc.). Pot suferi reacții de reducere: aldehide și cetone, nitroderivați, nitrili, amide etc. (vezi „Compuși funcționali")

Reacțiile de reducere au loc de obicei în prezență de amestecuri reducătoare: alcool + Na, Fe + HCl, Zn + HCl etc.

Hidrogenarea grăsimilor lichide este procesul realizat în scopul măririi și diversificării gamei de grăsimi solide. Procedeul constă în amestecarea uleiurilor de gliceride nesaturate obținute din plante, cu lapte, vitamine etc.

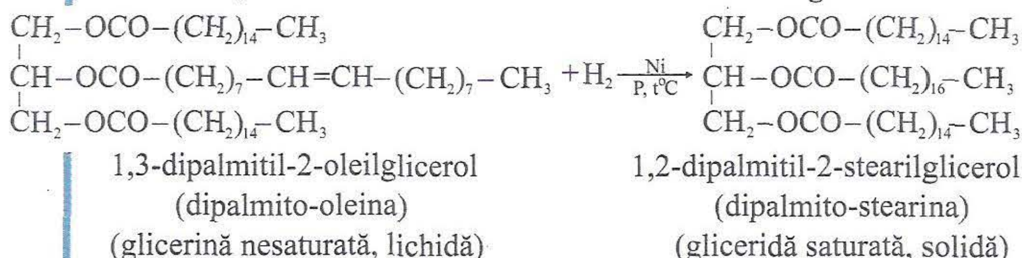
Să ne amintim!

• *Gliceridele* sunt esteri ai glicerinei cu acizii grași. Exemple de acizi grași:

$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$
acid palmitic

$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$
acid stearic

Amestecul obținut se tratează cu H_2, în prezența Ni la 160-200°C și 2-15 atm. Se obțin astfel grăsimi hidrogenate cu proprietăți asemănătoare celor solide, cunoscute cu denumirea comercială de *margarină*.



• Reacția de eliminare

Cel mai adesea în reacțiile de eliminare se obțin compuși cu legături multiple (fig. 26).

$$>C(X)-C(Y)< \xrightarrow{-XY} >C=C<$$

Fig. 26. Forma generală a reacției de eliminare

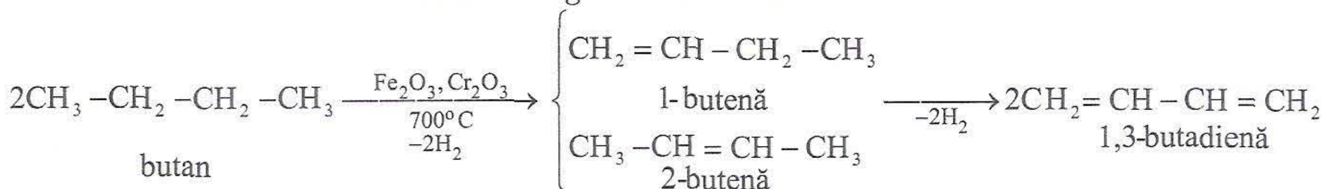
Reacția de eliminare este procesul de îndepărtare a unor atomi sau grupe de atomi dintr-o moleculă de compus organic.

În funcție de produsul eliminat, aceste reacții sunt cunoscute sub diverse denumiri:

– dehidrogenare – eliminare de H_2;
– deshidratare – are loc cu eliminare de H_2O;
– dehidrohalogenare – atunci când se elimină hidracid de halogen HX.

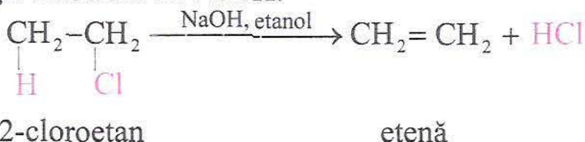
Exemple de reacții de eliminare

A. *Dehidrogenarea alcanilor*



Amestecul de reacție obținut conține hidrocarburi nesaturate și hidrogen. Reacția de dehidrogenare este metoda de obținere industrială a compușilor nesaturați, și are loc la temperaturi de peste 400°C.

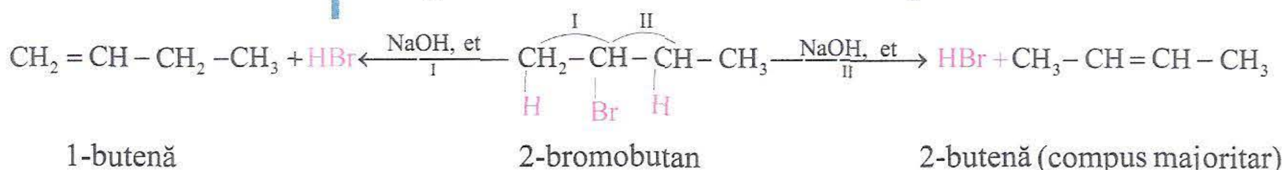
B. *Dehidrohalogenarea derivaților halogenați* decurge în prezența unei soluții alcoolice de NaOH.



Știați că ...

– chimistul rus A. M. Zaițev a enunțat în 1875 regula empirică valabilă în cazul reacțiilor de eliminare?

La compușii organici cu număr mai mare de atomi de C, eliminarea hidracidului halogenului se face între atomul de halogen și atomul de hidrogen de la atomul de C vecin. De exemplu:



S-a constatat experimental că la dehidrobromurarea compusului considerat, în amestecul de reacţie, 2-butena se află într-o concentraţie mult mai mare. Înseamnă că reacţia II are loc cu cea mai mare probabilitate. Acest lucru a fost constatat de Zaiţev, care a enunţat regula care îi poartă numele.

Eliminarea hidroacizilor halogenilor se face între atomul de halogen şi atomul de hidrogen al atomului de C aflat în poziţie α, cel mai substituit.

Conform acestei reguli, se obţine alchena cea mai substituită.

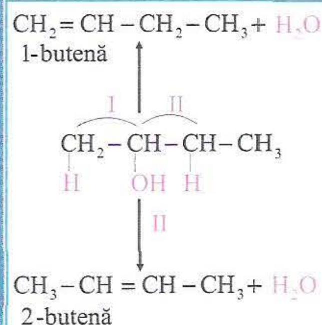
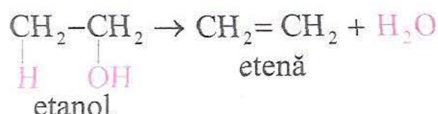


Fig. 27. Eliminarea apei în 2-butanol

C. *Deshidratarea alcoolilor* are loc în prezenţă de H_2SO_4 concentrat, la temperatură de 25-170°C.

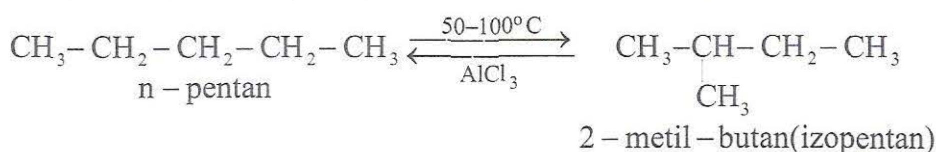


Produşii reacţiei de deshidratare a alcoolilor sunt alchenele. Eliminarea apei se realizează între *grupa hidroxil şi un atom de hidrogen de la un atom de C vecin*. În fig. 27 este prezentată deshidratarea 2-butanolului. În amestecul de reacţie obţinut se află ambele alchene, însă în proporţie foarte mare se obţine 2-butena. Rezultă că şi în acest caz este valabilă regula lui Zaiţev.

• Reacţia de transpoziţie

Reacţia de transpoziţie este procesul prin care legături chimice, atomi sau grupe de atomi îşi schimbă poziţiile, deoarece migrează în cadrul aceleiaşi molecule.

Reacţia de transpoziţie studiată anul trecut este *reacţia de izomerizare* a alcanilor. Este cunoscută în chimie sub denumirea de reacţia Neniţescu, deoarece a fost descoperită de acest mare chimist român. În această reacţie, din alcani cu structură liniară, se obţin alcani cu structură ramificată.



S-a constatat că în urma izomerizării unui alcan se obţin numai metilalcani, în condiţiile prezentate.

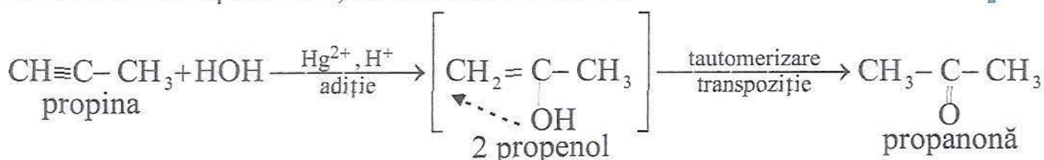
Activitate independentă

Scrie ecuaţia reacţiei de izomerizare a hexanului. Ce importanţă practică prezintă reacţia de izomerizare a n-alcanilor?

Să ne amintim!

• Cifra octanică (C.O) a benzinelor este cu atât mai mare, cu cât procentul de izoalcani conţinuţi este mai mare.

O altă reacţie de transpoziţie este transformarea enolilor în compuşi carbonilici corespunzători, adică *tautomerizarea*.



Reacția alchinelor cu apa cunoscută în chimie ca reacția Kucerov stă la baza obținerii industriale a aldehidei acetice din acetilenă.

Reacțiile de transpoziție însoțesc reacții de substituție, eliminare sau adiție. Se clasifică în funcție de sistemele organice ce suferă astfel de procese (saturate, nesaturate, aromatice).

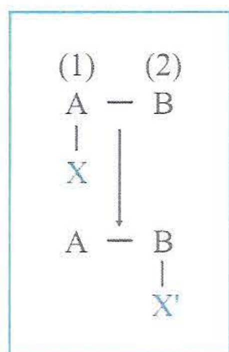


Fig. 28. Forma generală a reacției de transpoziție

În fig. 28 transpoziția într-un sistem saturat are loc prin trecerea grupei migratoare X, de la atomul A, la atomul B și transformarea în grupa X'.

Clasificarea reacțiilor chimice organice în reacții de substituție, adiție, eliminare și transpoziție, reprezintă una din cele mai cuprinzătoare metode de grupare a acestora. Aceasta are la bază modul de comportare a substanțelor în timpul desfășurării reacțiilor chimice, adică „drumul" parcurs de reactanți din momentul amestecării lor în anumite condiții de lucru, până la transformarea lor în produși de reacție.

De aceea se impune cunoașterea etapelor intermediare ale desfășurării procesului, de obicei aceleași pentru un anumit tip de reacție chimică.

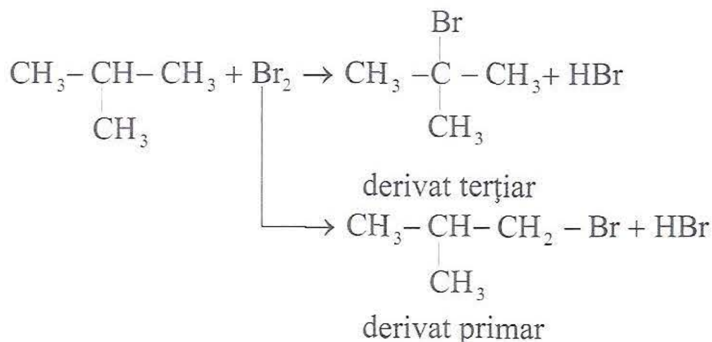
***Exemplu de problemă rezolvată**

Cunoscând că raportul sintezelor relative de bromurare la 127°C ale legăturilor C – H sunt în raportul:

H – C – primar : H – C secundar : H – C terțiar = 1 : 82 : 1600, calculează proporția componenților obținuți la halogenarea izobutanului.

Rezolvare:

Reacțiile chimice care au loc:



Izobutanul conține 9 atomi de H proveniți de la C primar și un atom de H, provenit de la atom de C terțiar.

Se raportează produsul dintre numărul atomilor și viteza relativă de bromurare la carbonul la care are loc substituția, la suma vitezelor relative ale tuturor atomilor de carbon la care ar putea avea loc substituția.

$$\text{Concentrația în derivat terțiar} = \frac{1\cdot 1600}{9\cdot 1 + 1\cdot 1600}\cdot 100 = 99{,}44\%$$

$$\text{Concentrația în derivat primar} = \frac{9\cdot 1}{9\cdot 1 + 1\cdot 1600}\cdot 100 = 0{,}56\%$$

Rezultă că substituția decurge mult mai ușor la C terțiar, față de C primar, deoarece derivatul terțiar se obține în proporția cea mai mare.

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Alege răspunsurile corecte dintre afirmaţiile de mai jos.

a. Reacţiile de substituţie au loc prin înlocuirea unor atomi sau grupe de atomi din reactanţi.

b. În reacţia de adiţie scade gradul de nesaturare al compuşilor organici.

c. Reacţiile de eliminare constituie procese de obţinere ale compuşilor cu legături σ.

d. Reacţiile de transpoziţie decurg cu migrarea de atomi sau grupe de atomi de la un compus organic la altul.

e. Substanţele organice nesaturate suferă cel mai uşor transformări chimice.

2. Scrie următoarele ecuaţii ale reacţiilor chimice şi arată din ce categorie fac parte acestea.

a. clorurarea acetilenei; b. nitrarea toluenului;

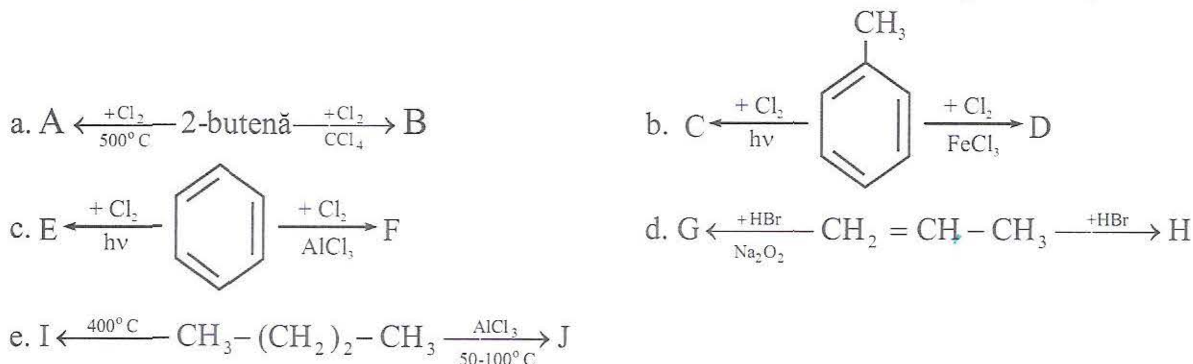
c. reacţia apei cu izobutena; d. obţinerea izoprenului din izopentan;

e. hidrogenarea naftalinei; f. dehidrohalogenarea 2-metil-2-clorobutanului.

3. Asociază tipurilor de reacţii din coloana A, literele corespunzătoare proceselor din coloana B. Scrie reacţiile chimice corespunzătoare.

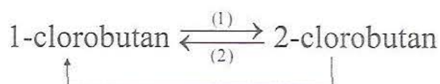
A	B
1. Reacţia de substituţie	a. transformarea izopentanului în neopentan
2. Reacţia de adiţie	b. arderea metanului
3. Reacţia de eliminare	c. hidroliza clorurii de benziliden
4. Reacţia de transpoziţie	d. hidratarea 1-butenei
	e. obţinerea acetilenei din clorură de etilen

4. Condiţiile de lucru sunt factori importanţi în desfăşurarea reacţiilor chimice organice. Scrie reacţiile următoare ţinând cont de condiţiile de lucru şi arată din ce categorie fac parte.





5. Precizează condiţiile de lucru şi tipul de reacţie în succesiunea reacţiilor chimice corespunzătoare transformărilor:



***6. Care sunt alcanii cu μ = 86g/ mol care prin monoclorurare formează:**

a. 2 izomeri; b. 3 izomeri; c. 4 izomeri; d. 5 izomeri.

***7. Calculează proporţia în care se formează derivaţii monocloruraţi ai izopentanului, dacă vitezele de substituţie ale atomilor de hidrogen cu Cl_2 la 300°C, se află în raportul:**

$H\text{–}C_{primar} : H\text{–}C_{secundar} : H\text{–}C_{terţiar} = 1 : 3,25 : 4,43$.

I.4. ASPECTE CANTITATIVE ÎN DESFĂŞURAREA REACŢIILOR CHIMICE ORGANICE

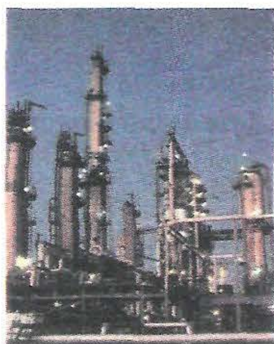


Fig. 29. Instalaţie industrială dintr-o platformă chimică

Industria chimică este o ramură economică care poate asigura un profit foarte mare prin diversitatea şi calităţile deosebite ale produselor fabricate. Materii prime naturale, relativ ieftine, sunt transformate în procese chimice industriale, obţinându-se produse finite folosite în alte ramuri economice, dar şi bunuri necesare oamenilor.

Transformarea în practică a materiilor prime (reactanţi) în produşi de reacţie nu este totală. Pe de altă parte, mai ales în reacţiile chimice organice, alături de produsele principale, se obţin şi produse secundare. Produsul de reacţie obţinut în cantitatea cea mai mare, pentru care se aplică în practică reacţia chimică, se numeşte *produs util*. O parte din materia primă se consumă pentru obţinerea altor produse decât cele dorite care impurifică produsul util.

Pentru a caracteriza din punct de vedere cantitativ, transformările materiilor prime în diferite produse, se folosesc trei mărimi adimensionale: randamentul, conversia utilă şi conversia totală.

• *Randamentul* (η)

Randamentul arată procentul de transformare a unei cantităţi de materie primă introdusă în procesul chimic.

Formula de calcul a randamentului este prezentată în fig. 30.

$\eta = \frac{c_p}{c_t} \cdot 100$, unde:

c_p – cantitate practică;
c_t – cantitate teoretică.

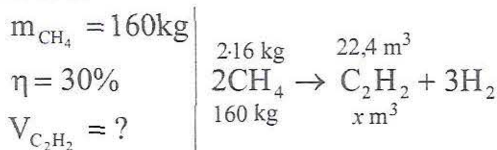
Fig. 30. Formula de calcul a randamentului

Cantitatea practică este cea care se obţine efectiv în realitate, în reacţia chimică, iar cantitatea teoretică este cantitatea de substanţă care ar trebui să se obţină la o transformare totală a materiei prime. Cantităţile de substanţe care apar în formula randamentului pot fi mase pure, moli sau volume de gaze (în condiţii normale) de substanţe care participă la reacţia chimică.

Problemele de chimie cu randament sunt de mai multe tipuri, dar cele mai importante situaţii pot fi considerate cele analizate în continuare.

A. Probleme în care se cunoaşte cantitatea de reactant şi randamentul reacţiei şi se cere cantitatea de produs obţinută.

Exemplu: Ce volum de acetilenă se obţine din 160 kg metan, dacă $\eta = 30\%$?



$m_{CH_4} = 160 kg$
$\eta = 30\%$
$V_{C_2H_2} = ?$

$$\overset{2\cdot16\ kg}{\underset{160\ kg}{2CH_4}} \rightarrow \overset{22,4\ m^3}{\underset{x\ m^3}{C_2H_2}} + 3H_2$$

Să ne amintim!

• Volumul unui mol de gaz în condiţii normale este 22,4L.

a. Se face calculul chimic şi se determină cantitatea teoretică de C_2H_2 (V_t).

$$x = \frac{160 \cdot 22,4}{2 \cdot 16} = 112 m^3 C_2H_2 (c_t)$$

b. Se aplică formula randamentului, pentru determinarea cantităţii practice de C_2H_2.

$$\eta = \frac{V_p}{V_t} \cdot 100 \Rightarrow 30 = \frac{V_p}{112} \cdot 100 \Rightarrow V_p = \frac{30 \cdot 112}{100} = 33,6 m^3 C_2H_2 (c_p)$$

B. Probleme în care se cunoaşte cantitatea de produs obţinută (c_p) cu un anumit randament şi se cere cantitatea de reactant necesară în acest scop.

Exemplu: Ce masă de benzen este necesară obţinerii a 40 kmoli de etilbenzen, la un randament al procesului de 60%?

$\nu_{C_6H_5CH_2CH_3} = 40$Kmoli
$\eta = 60\%$
$m_{C_6H_6} = ?$

$$\underset{x\ kg}{\overset{78\ kg}{C_6H_6}} + CH_2 = CH_2 \rightarrow \underset{40\ kmoli}{\overset{1\ kmol}{C_6H_5CH_2CH_3}}$$

a. Se face calculul chimic şi se determină cantitatea de reactant transformată practic în etilbenzen.

$$x = \frac{78 \cdot 40}{1} = 3120\ kg\ C_6H_6\ (c_p)$$

b. Formula randamentului se aplică pentru determinarea cantităţii de reactant necesară a fi introdusă în proces.

$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100;\ 60 = \frac{3120}{m_t} \cdot 100 \Rightarrow m_t = \frac{3120 \cdot 100}{60} = 5200\,kg\ C_6H_6$$

Diferenţa 5200 – 3120 = 2080 kg reprezintă cantitatea de benzen rămasă fie netransformată, fie transformată în produse secundare.

C. Randamentul se aplică numai când se fac calcule chimice între cantităţi de substanţe aflate de-o parte şi de alta a săgeţii care simbolizează transformarea reactanţilor în produşi.

Exemplu: Reacţionează 0,4 kmoli C_2H_2 cu clorul, cu randament al reacţiei de 85%. Ce volum de clor este necesar şi ce cantitate de produs (kg) s-a obţinut?

$\nu_{C_2H_2} = 0{,}4$ kmoli
$\eta = 85\%$
$V_{Cl_2}, m_{C_2H_2CCl_4} = ?$

$$\underset{0{,}4\ kmoli}{\overset{1\ kmol}{CH \equiv CH}} + \underset{xm^3}{\overset{2 \cdot 22{,}4\,m^3}{2Cl_2}} \rightarrow \underset{y\ kg}{\overset{168\ kg}{CHCl_2 - CHCl_2}}$$

$x = 0{,}4 \cdot 2 \cdot 22{,}4 \Rightarrow 17{,}92\ m^3\ Cl_2$ consumat

Pentru determinarea masei de produs obţinut este necesar calculul chimic şi apoi aplicarea randamentului.

$y = 168 \cdot 0{,}4 = 67{,}2\ kg\ C_2H_2Cl_4\ (c_t)$

$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100;\ 85 = \frac{m_p}{67{,}2} \cdot 100 \Rightarrow m_p = \frac{85 \cdot 67{,}2}{100} = 57{,}12\ kg\ C_2H_2Cl_4$$

D. Calculul randamentului când se cunosc c_t şi c_p.

Exemplu: Cu ce randament are loc reacţia de deshidratare a 2 kg etanol 92%, dacă se obţin 700 L etenă?

$m_s = 2$kg alcool
$c = 92\%$
$V_{C_2H_4} = 700$ L (practic)
$\eta = ?$

$$\underset{1840\ g}{\overset{46\ g}{CH_3-CH_2(OH)}} \rightarrow \underset{xL}{\overset{22{,}4\ L}{CH_2 = CH_2}} + H_2O$$

a. Se face aplică formula concentraţiei procentuale pentru determinarea m_d etanol.

Să ne amintim!

• Numărul de moli se notează cu ν sau cu *n* şi se calculează cu relaţia: $\nu = \frac{mg}{\mu}$.

Nr. moli	Masă	Volum
mmoli	mg	mL (cm^3)
moli	g	L (dm^3)
kmoli	kg	m^3

Fig. 31. Corespondenţa unităţilor de măsură în calculul chimic

$$C_u = \frac{\nu_u}{\nu} \cdot 100, \text{ unde:}$$

ν_u – nr. moli materie transformată în produs util; ν – nr. moli materie primă introdusă în proces.

Fig. 32. Formula de calcul a conversiei utile

Ştiaţi că ...

– în industrie clorurarea benzenului se face folosind şpan de fier, care formează cu clorul clorură de fer III? Masa de reacţie obţinută conţine cca. 50% clorobenzen, 2-8% compuşi di- şi policloruraţi.

$$C_t = \frac{\nu_t}{\nu} \cdot 100, \text{ unde:}$$

ν_t – nr. moli materie transformată în produs util; ν – nr. moli materie primă introdusă în proces.

Fig. 33. Formula de calcul a conversiei totale



Fig. 34. Clorobenzenul se foloseşte la obţinerea insecticidelor utilizate în agricultură

$$c = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \Rightarrow 92 = \frac{m_d}{2} \cdot 100;\ m_d = \frac{2 \cdot 92}{100} = 1{,}84\,kg \Rightarrow 1840\ g\ C_2H_5OH$$

b. Se face calcul chimic pe reacţie (vezi ecuaţia reacţiei chimice).

$$x = \frac{1840 \cdot 22{,}4}{46} = 896L\ C_2H_4 (V_t).$$

c. Se aplică formula randamentului.

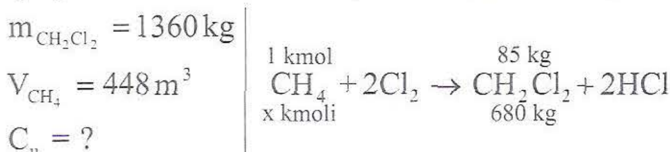
$$\eta = \frac{c_p}{c_t} \cdot 100 \Rightarrow \eta = \frac{700}{896} \cdot 100 = 78{,}12\%$$

• **Conversia utilă. Conversia totală*

Conversia utilă arată procentul de transformare a materiei prime introduse într-un proces chimic industrial, în produs util.

Formula de calcul a conversiei utile este prezentată în fig. 32.

Exemplu: Care este conversia utilă la clorurarea CH_4 în scopul obţinerii CH_2Cl_2, dacă din 448 m^3 CH_4 s-au obţinut 680 kg CH_2Cl_2?



$m_{CH_2Cl_2} = 1360\,kg$

$V_{CH_4} = 448\,m^3$

$C_u = ?$

$$\overset{1\ kmol}{\underset{x\ kmoli}{CH_4}} + 2Cl_2 \rightarrow \overset{85\ kg}{\underset{680\ kg}{CH_2Cl_2}} + 2HCl$$

a. Se face calcul chimic pe reacţie:

$$x = \frac{680}{85} = 8\ \text{kmoli } CH_4 \text{ transformat în } CH_2Cl_2\ (\nu_u)$$

b. Se determină numărul de moli de metan:

$$\nu_{CH_4 total} = \frac{448}{22{,}4} = 20\ \text{kmoli } (\nu_t)$$

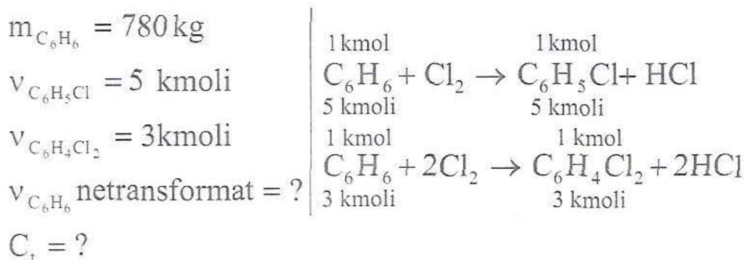
c. Se aplică formula conversiei utile:

$$C_u = \frac{\nu_u}{\nu_t} \cdot 100 \Rightarrow C_u = \frac{8}{20} \cdot 100 \Rightarrow C_u = 40\%$$

Conversia totală arată cât la sută din materia primă introdusă în procesul de fabricaţie se transformă în diferite produse.

Formula de calcul a conversiei totale este prezentată în fig. 33.

Exemplu: Ce masă de benzen rămâne netransformată, dacă prin reacţia a 780 kg benzen cu etenă se obţin 5 kmoli clorobenzen şi respectiv 3 kmoli diclorobenzen? Care este conversia totală a procesului?



$m_{C_6H_6} = 780\,kg$

$\nu_{C_6H_5Cl} = 5$ kmoli

$\nu_{C_6H_4Cl_2} = 3$kmoli

$\nu_{C_6H_6}$ netransformat = ?

$C_t = ?$

$$\overset{1\,kmol}{\underset{5\ kmoli}{C_6H_6}} + Cl_2 \rightarrow \overset{1\,kmol}{\underset{5\ kmoli}{C_6H_5Cl}} + HCl$$

$$\overset{1\ kmol}{\underset{3\ kmoli}{C_6H_6}} + 2Cl_2 \rightarrow \overset{1\ kmol}{\underset{3\ kmoli}{C_6H_4Cl_2}} + 2HCl$$

$$\nu_{C_6H_6\ total} = \frac{780}{78} = 10\,\text{kmoli } C_6H_6 \text{ în total}$$

$$\text{Din calculul chimic} \Rightarrow \begin{cases} 5\,\text{kmoli } C_6H_6 \text{ s-au transformat în } C_6H_5Cl \\ 3\,\text{kmoli } C_6H_6 \text{ s-au transformat în } C_6H_4Cl_2 \end{cases}$$

Rezultă că se consumă 8 kmoli C_6H_6, iar 2 kmoli C_6H_6 rămân netransformați.

$$C_t = \frac{\nu_t}{\nu} \cdot 100 \Rightarrow C_t = \frac{8}{10} \cdot 100 \Rightarrow C_t = 80\%$$



Fig. 35. Acetilena se utilizează în sudura metalelor

• **Randamentul în produs util*

Se calculează ca raportul dintre conversia utilă și conversia totală (fig. 36).

Randamentul arată cât la sută din materia primă transformată, trece în produs util.

$$\eta = \frac{c_u}{c_t} \cdot 100$$

Fig. 36. Formula de calcul a randamentului în produs util

Exemplu: În procedeul obținerii C_2H_2 din CH_4 are loc alături de reacția principală și descompunerea CH_4 în elemente. Cunoscând că din 672 m^3 CH_4 s-au obținut 208 kg C_2H_2 și 84 kg H_2, află c_t, c_u și η în acetilenă pentru acest proces.

$V_{CH_4} = 672\,m^3$

$m_{C_2H_2} = 208$ kg

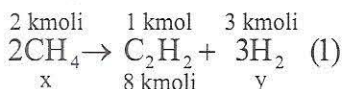
$m_{H_2} = 84$ kg

$c_u = ?$

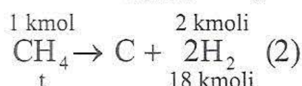
$c_t = ?$

$\eta = ?$

Reacțiile chimice care au loc:



$$\underset{x}{\overset{2\text{ kmoli}}{2CH_4}} \rightarrow \underset{8\text{ kmoli}}{\overset{1\text{ kmol}}{C_2H_2}} + \underset{y}{\overset{3\text{ kmoli}}{3H_2}} \quad (1)$$



$$\underset{t}{\overset{1\text{ kmol}}{CH_4}} \rightarrow C + \underset{18\text{ kmoli}}{\overset{2\text{ kmoli}}{2H_2}} \quad (2)$$

$$\nu = \frac{672}{22,4} = 30\,\text{kmoli } CH_4 \text{ total}$$

$$\nu_{C_2H_2} = \frac{208}{26} = 8\,\text{kmoli } C_2H_2; \quad \nu_{H_2} = \frac{84}{2} \Rightarrow 42\,\text{kmoli } H_2 \text{ în total}$$

Din calculul chimic $\Rightarrow x = 2 \cdot 8 = 16$ kmoli $CH_4 \rightarrow C_2H_2$ (1)

$$c_u = \frac{\nu_{CH_4 \rightarrow C_2H_2}}{\nu_{CH_4}\ total} \cdot 100 \Rightarrow c_u = \frac{16}{30} \cdot 100 = 53,33\%$$

Din calculul chimic $\Rightarrow y = 24$ kmoli H_2 (1) $\Rightarrow \nu_{H_2(2)} = 42 - 24 = 18$ kmoli

$t = 9$ kmoli CH_4 (2)

Din calculul chimic $\Rightarrow \nu_{CH_4 transformat} = 16 + 9 \Rightarrow 25$ kmoli CH_4 transformat

$$c_t = \frac{\nu_{CH_4 transformat}}{\nu_{CH_4 total}} \cdot 100 \Rightarrow c_t = \frac{25}{30} \cdot 100 = 83,33\%$$

$$\eta = \frac{c_u}{c_t} \cdot 100 \Rightarrow \eta = \frac{53,33}{83,33} \cdot 100 \Rightarrow \eta = 64\%$$

Să ne amintim!

• Numărul de moli de gaz se poate determina cu formula: $\nu = \frac{V(L)}{22,4}$, unde V(L) este volumul gazului în condiții normale.

Știați că ...

– descompunerea termică a metanului în acetilenă are loc la o temperatură cuprinsă între 1300 – 1450° C, la presiune scăzută, într-un timp de reacție de 0,01s? Oricum conversia utilă a procesului este mică și valoarea cuprinsă între 15%-30%.

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Ce volum de propan este necesar obţinerii a 800 g propenă, dacă randamentul reacţiei este de 60%?

2. Se oxidează energic 10 moli izobutenă cu un randament al reacţiei de 90%. Se cere:

a. volumul soluţiei acide de $KMnO_4$ 4 M necesar oxidării ($KMnO_4$ se transformă cantitativ);

b. volumul de CO_2 obţinut;

c. masa de acetonă rezultată.

3. Prin oxidarea a 10 m^3 CH_4 la 60 atm şi 400°C se obţine aldehidă formică cu $\eta = 70\%$. Produsul obţinut se dizolvă în apă până la o concentraţie de 30%. Ce masă de soluţie de formaldehidă s-a obţinut?

4. Se supune deshidratării 1,4 L soluţie etanol ($\rho = 0,85$ g/cm^3) de concentraţie 90%. Dacă s-au obţinut 448 L etenă, cu ce randament s-a lucrat?

5. Se obţin 103 kg acrilonitril din acetilenă şi acid cianhidric, cu un randament al reacţiei de 80%. Acetilena se obţine din CH_4 cu $\eta = 35\%$, iar acidul cianhidric se obţine tot din CH_4, dar cu $\eta = 70\%$.

a. Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice de obţinere a acrilonitrilului din metan.

b. Ce volum de metan este necesar la obţinerea acrilonitrilului?

6. Acetaldehida se obţine industrial din acetilenă, care la rândul ei se obţine din carbid.

a. Scrie ecuaţiile reacţiilor de obţinere ale acetaldehidei din carbonat de calciu (calcar).

b. Ce volum de soluţie de acetaldehidă 70% ($\rho = 1,12$g/cm^3) se obţine din 500kg calcar 80%, la un randament global al reacţiilor de 60%?

***7. O cantitate de CH_4 se supune oxidării în vederea obţinerii CH_3OH. După proces s-au constatat următoarele:**

– 2 kmoli CH_4 se transformă în CH_2O;

– 1/2 din rest se transformă în 192 g CH_3OH;

– o treime din ce a rămas se transformă în gaz de sinteză;

– restul de CH_4 rămâne netransformat.

a. Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare transformărilor.

b. Află c_u, c_t şi η faţă de CH_3OH.

***8. 600L C_6H_6 ($\rho = 0,87$g/cm^3) s-au supus nitrării obţinându-se o masă de reacţie cu 20% nitrobenzen, 60% dinitrobenzen, 15% trinitrobenzen şi restul benzen nereacţionat.**

a. Ce cantitate de dinitrobenzen s-a obţinut din proces?

b. Află c_t, c_u şi η faţă de produsul util.

***9. Prin clorurarea fotochimică a butanului se obţine un amestec de reacţie care conţine 65% 2-clorobutan, 15% 1-clorobutan şi restul butan nereacţionat (procente de masă).**

a. Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice care au loc.

b. Arată de ce se obţine 2-clorobutan în cantitatea cea mai mare.

c. Calculează conversia utilă, conversia totală şi randamentul procesului.

SUMAR

• Compuşii organici funcţionali se clasifică în compuşi cu funcţiuni monovalente (compuşi halogenaţi, alcooli, fenoli, amine), compuşi cu funcţiuni divalente (aldehide şi cetone), compuşi cu funcţiuni trivalente (carboxil) şi compuşi cu funcţiuni mixte (aminoacizi, zaharide etc.).

• Izomerii geometrici sunt caracteristici sistemelor nesaturate cu legături duble, dar şi compuşilor ciclici.

• O substanţă este optic activă, dacă roteşte planul luminii polarizate şi dacă prezintă asimetrie moleculară.

• Un atom de C chiral se leagă de 4 substituenţi diferiţi prin legături simple.

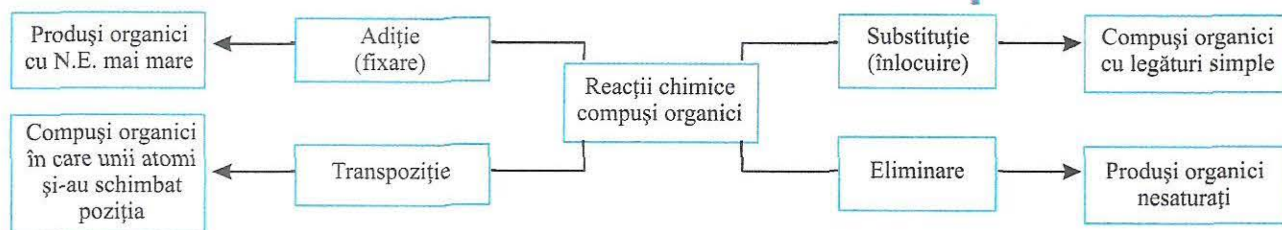
• Enantiomerii sunt izomeri optici ale căror structuri se află în relaţia obiect-imagine în oglindă.

• Mezoforma este un stereoizomer care nu roteşte planul luminii polarizate.

• Numărul izomerilor optici pentru o substanţă cu n atomi de C chirali, este egal cu 2^n.

• Diastereoizomerii sunt izomeri optici ai aceluiaşi compus organic, ale căror structuri nu se află în relaţia obiect-imagine.

• Clasificarea reacţiilor compuşilor organici se face conform schemei:



• Formulele de calcul ale mărimilor ce caracterizează din punct de vedere cantitativ desfăşurarea reacţiilor chimice organice sunt date în fig. 37.

$$\eta = \frac{c_p}{c_t} \cdot 100$$

$$c_u = \frac{\nu_u}{\nu} \cdot 100$$

$$c_t = \frac{\nu_t}{\nu} \cdot 100$$

$$\eta = \frac{c_u}{c_t} \cdot 100$$

Fig. 37. Formule de calcul pentru randament, conversie utilă, conversie totală

Sugestii de proiecte

• Din categoria stereoizomerilor fac parte şi izomerii de conformaţie. Arată într-un material la ce clase de compuşi apar izomerii de conformaţie şi în ce constau deosebirile dintre aceştia.

• Clasificarea reacţiilor compuşilor organici în adiţii, substituţii, eliminări şi transpoziţii nu este unică. Consultă materiale de specialitate şi prezintă şi alte criterii de clasificare a reacţiilor compuşilor organici.

• Reacţia de oxidare este un proces complex care poate avea loc cu conservarea sau degradarea moleculelor compuşilor organici. Anul trecut ai studiat reacţiile de oxidare în special ale hidrocarburilor. De aceea, după ce te informezi mai amplu în această direcţie, alcătuieşte un referat cu definiţia, clasificarea, exemplele, dar mai ales importanţa practică a unor reacţii de oxidare.

• Industria chimică este ramura economică în care se obţin foarte multe produse necesare vieţii oamenilor la ora actuală. Reacţii chimice simple, stau la baza transformării unor materii prime în produse finite, în aşa-numitele procese tehnologice. Alege o reacţie chimică a unui compus organic, cu aplicabilitate practică şi descrie procesul tehnologic corespunzător acesteia.



Fig. 38. O parte din instalaţia industrială de cracare termică folosită într-un combinat petrochimic

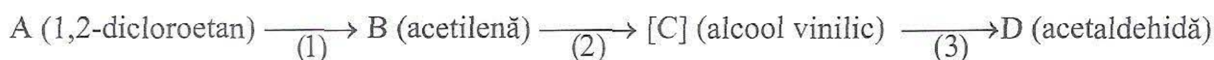
TEST DE EVALUARE

1. Alege varianta corectă care să completeze corect fiecare dintre afirmațiile de mai jos.

- n-Butanul formează prin bromurare fotochimică:
  a. doi compuși; b. un compus; c. trei compuși; d. nu reacționează.
- Reacție de adiție este:
  a. $C_3H_6 + Cl_2 (500^\circ C)$; b. $C_6H_6 + C_3H_6$ (cat.); c. $C_3H_6 + Cl_2 (CCl_4)$; d. C_2H_5Cl (NaOH, etanol).
- Transformarea n-pentanului în izopentan este o reacție de:
  a. adiție; b. substituție; c. eliminare; d. transpoziție.
- Polimerii vinilici se folosesc în general la obținerea de:
  a. cauciucuri; b. mase plastice; c. solvenți; d. emailuri.
- Grăsimile lichide hidrogenate tip „margarină” conțin resturi de acizi:
  a. cu număr impar de atomi de C; b. nesaturați; c. saturați; d. saturați și nesaturați.

1 p

2. Se consideră schema de reacții chimice de mai jos.



A (1,2-dicloroetan) $\xrightarrow[(1)]{}$ B (acetilenă) $\xrightarrow[(2)]{}$ [C] (alcool vinilic) $\xrightarrow[(3)]{}$ D (acetaldehidă)

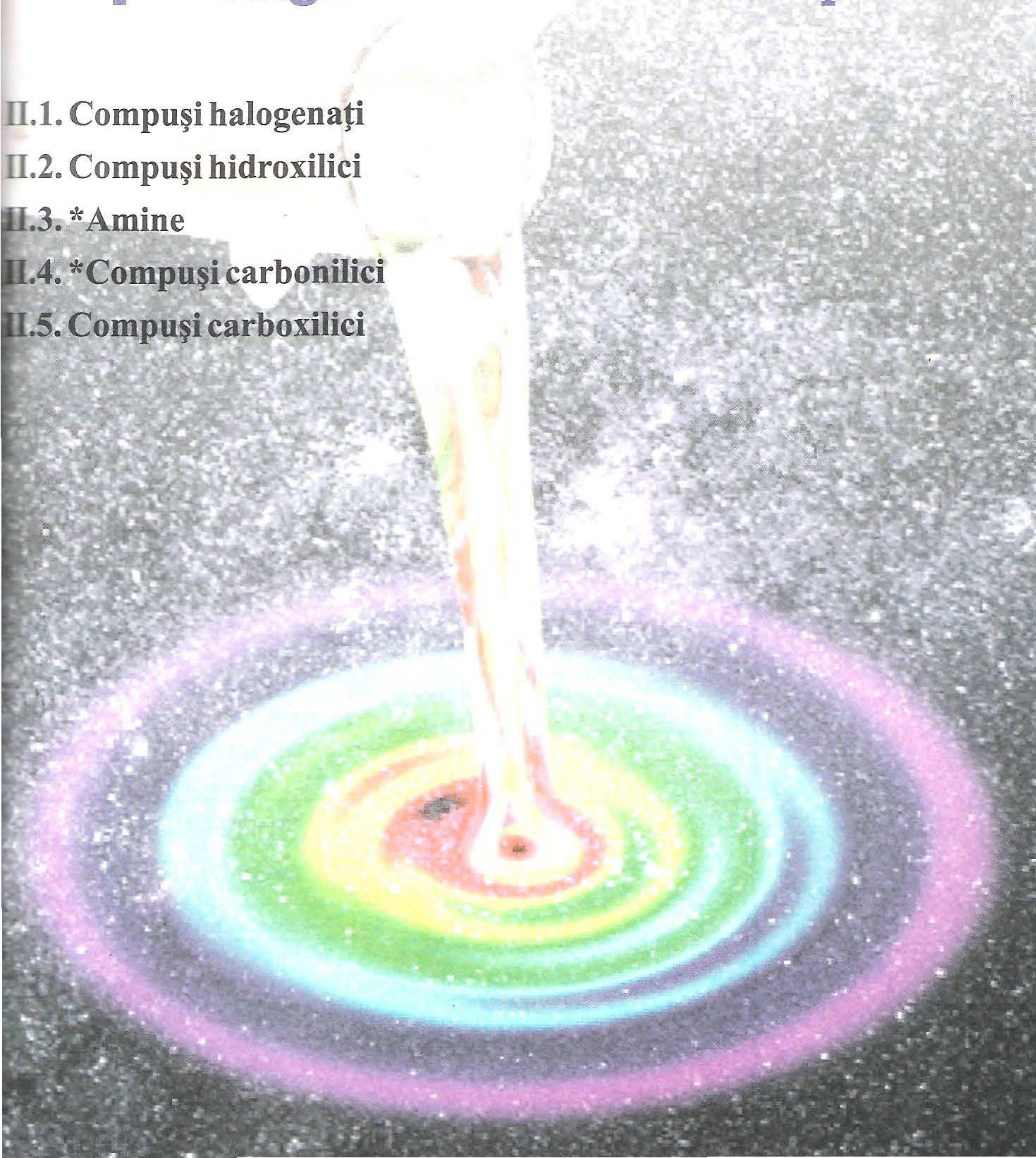
a. Precizează clasa de compuși organici din care fac parte substanțele A ... D. **0,5 p**
b. Denumește IUPAC substanțele B și D. **0,25 p**
c. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice din schemă și identifică tipul acestora. **2 p**
d. Ce volum de substanță B la 2 atm și $0^\circ C$ este necesar obținerii a 66 kg de substanță D, la un randament de 75%? **2 p**
e. Indică importanța practică a reacțiilor considerate. **0,5 p**

3. Acidul 2-hidroxi-propanoic sau acidul lactic are rol important în procesele metabolice.
a. Scrie formula structurală a acidului lactic. **0,25 p**
b. Precizează funcțiunile organice din compusul considerat. **0,25 p**
c. Studiază izomeria optică și scrie stereoizomerii corespunzători. **0,75 p**
d. Ce cantitate de acid lactic (+) se obține din 400 mL soluție 2M amestec racemic corespunzător, dacă randamentul separării enantiomerilor este de 60%? **1,5 p**

Notă: Se acordă 1 p din oficiu.
Timp de lucru: 50 min.

Capitolul II

Compuşi organici cu funcţiuni simple



II.1. Compuşi halogenaţi

II.2. Compuşi hidroxilici

II.3. *Amine

II.4. *Compuşi carbonilici

II.5. Compuşi carboxilici

II.1. COMPUȘI HALOGENAȚI

• *Definiție și formulă generală*

Compușii halogenați sunt compuși organici care conțin în molecula lor unul sau mai mulți atomi de halogen.

Formula generală: $R-X$, unde:
R – radical hidrocarbonat
X – halogen (F, Cl, Br, I)

• *Denumire și clasificare*

Denumire științifică: numele halogenului (însoțit de indicele de poziție, dacă este cazul) la care se adaugă numele hidrocarburii.

Denumire uzuală: apelativul „halogenură" plus numele radicalului hidrocarbonat.

Tabelul următor prezintă câteva exemple de hidrocarburi și derivații lor halogenați, însoțite de denumirile corespunzătoare.

Hidrocarbură	CH_3-CH_3 etan	$CH_2=CH-CH_3$ propenă	C_6H_6 benzen
Compuși halogenați	CH_3-CH_2-Cl cloroetan (clorură de etil)	$CH_2=CH-CH_2-Cl$ 3-cloropropenă (clorură de etil)	C_6H_5-Cl clorobenzen (clorură de fenil)

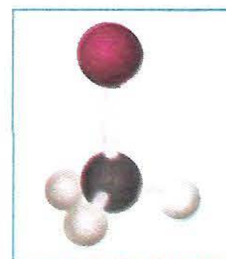


Fig. 1. Modelul structural al clorometanului

Compușii halogenați se clasifică după mai multe criterii. Dintre acestea cele mai importante sunt prezentate în tabelul din sarcina de lucru următoare.

Activitate independentă

Completează tabelul în caiet cu câte un reprezentant pentru fiecare tip de compus halogenat.

Criteriu de clasificare	**Tip de compus halogenat**		**Exemple**	
			Structură	**Denumire**
1. Natura radicalului hidrocarbonat	a. alifatici saturați			
	b. alifatici nesaturați			
	c. aromatici			
2. Numărul și poziția atomilor de halogen	a. monohalogenați			
	b. dihalogenați	geminali		
		vicinali		
	c. polihalogenați			

• *Structură*

Halogenii sunt elemente cu electronegativitate mare și de aceea legătura C–X este puternic polară. Polaritatea legăturii depinde de natura halogenului,

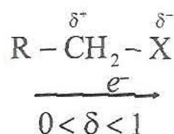
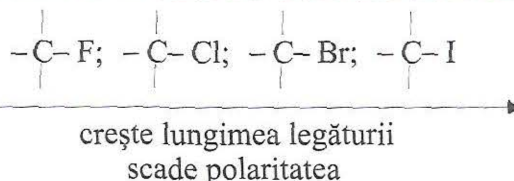


Fig. 2. Legătura C – X este polară

dar şi de tipul atomului de C de care se leagă halogenul. Tot aceşti factori determină şi lungimea legăturii C–X.



• *Obţinere*

Materiile prime din care se obţin compuşii halogenaţi în industrie sunt *hidrocarburile*. Se cunosc însă şi reacţii de sinteză a acestor compuşi, pornind de la *funcţiuni organice* (alcooli, aldehide, cetone etc.).

Compuşii halogenaţi se obţin prin *reacţii de substituţie* şi prin *reacţii de adiţie,* în funcţie de reactanţi şi de condiţiile de lucru. Cele mai multe din aceste reacţii au fost studiate în clasa a X-a, iar tabelul următor reuneşte cunoştinţele anterioare referitoare la această problemă.

Tip de reacţie	Hidrocarbură	Reactanţi	Condiţii de lucru	Produşi de reacţie
Reacţie de substituţie	Alcan: CH_4	Cl_2, Br_2	400-600°C sau hν	CH_3Cl
	Arene – nucleu:	Cl_2, Br_2	FeX_3	– Cl
	Arenă – catenă laterală – CH_3	Cl_2, Br_2	hν	– $CH_2 - Cl$
	Alchenă: $CH_2 = CH - CH_3$	Cl_2	$t > 300°C$	$CH_2 = CH - CH_2 - Cl$
Reacţie de adiţie	Alchenă: $CH_2 = CH_2$	Cl_2, Br_2	–	$Br - CH_2 - CH_2 - Br$
		HCl, HBr, HI	–	$CH_3 - CH_2 - Cl$
	Alcadiene: $CH_2 = CH - CH = CH_2$	Cl_2, Br_2	–	I. $ClCH_2 - CH = CH - CH_2Cl$ II. $ClCH_2 - CHCl - CHCl - CH_2Cl$
		HCl, HBr, HI	–	I. $CH_3 - CH = CH - CH_2 - Br$
	Alchine: $HC \equiv CH$	Cl_2, Br_2	CCl_4	I. $CHCl = CHCl$; II. $CHCl_2 - CHCl_2$
		HCl, HBr, HI	$HgCl_2$, 120-170°C	$CH_2 = CH - Cl$
	Arene	Cl_2	hν	$C_6H_6Cl_6$

Activitate independentă

Scrie în caiet ecuaţiile reacţiilor de obţinere ale compuşilor halogenaţi exemplificate în tabelul anterior. Precizează denumirea ştiinţifică a acestora şi categoria de compuşi halogenaţi din care fac parte.

• Proprietăţi fizice

Compuşii halogenaţi se prezintă *în toate cele trei stări de agregare,* însă majoritatea sunt lichizi (fig. 4). Sunt *insolubili în apă,* dar sunt solubili în majoritatea solvenţilor organici; ei înşişi sunt foarte buni solvenţi pentru mulţi compuşi chimici. *Densitatea* compuşilor halogenaţi este mai mare decât a apei, derivaţii ioduraţi fiind cei mai grei.

Compuşii halogenaţi sunt în general toxici.

• Proprietăţi chimice

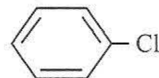
Datorită prezenţei legăturii C–X, puternic polară, compuşii halogenaţi dau reacţii chimice relativ uşor. Reacţiile chimice ale acestora sunt în general *reacţii de substituţie.*

În seria compuşilor halogenaţi, reactivitatea acestora este influenţată în principal de natura radicalului hidrocarbonat (fig. 3).

1.**Reacţia cu apa* are loc în mediu bazic şi se obţin diverse clase de compuşi organici, în funcţie de numărul atomilor de halogen conţinuţi de compuşii respectivi.

a. reactivitate mică





b. reactivitate medie



c. reactivitate mare



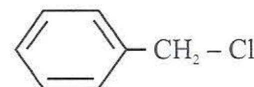
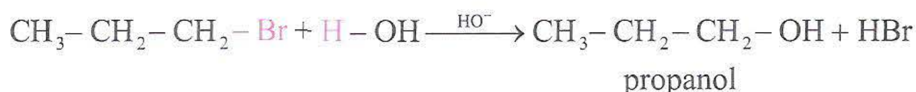
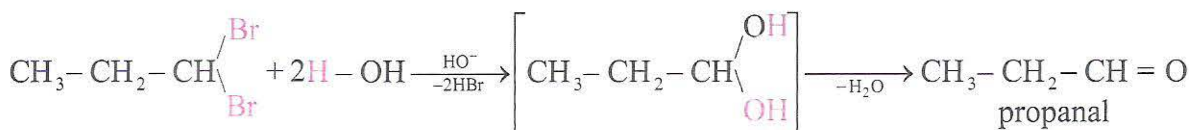
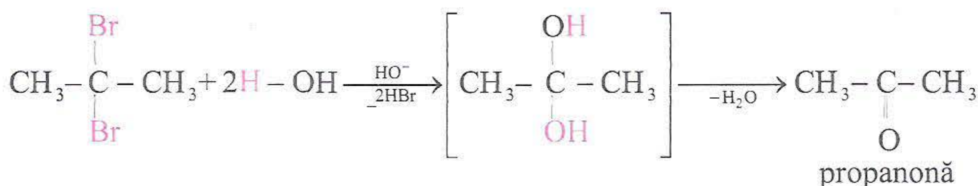
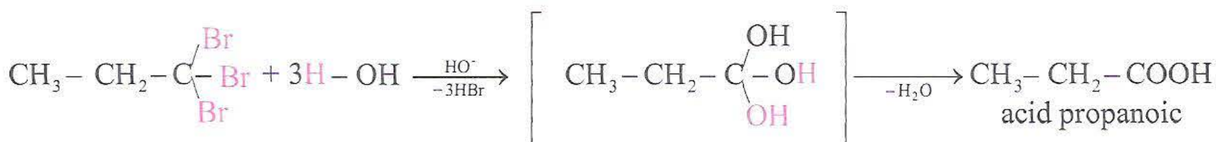


Fig. 3. Variaţia reactivităţii compuşilor halogenaţi









Reacţia de hidroliză a derivaţilor monohalogenaţi constituie o metodă de obţinere a alcoolilor. Combinaţiile di- şi trihalogenate conduc prin reacţia cu apa la alcooli geminali, instabili. Aceştia elimină apa şi formează aldehide, cetone sau acizi carboxilici. Astfel se obţine industrial aldehida benzoică, prin hidroliza clorurii de benziliden.

În concluzie, reacţia de hidroliză a compuşilor halogenaţi reprezintă metoda de obţinere pentru alte funcţiuni organice.

R –X	P.f. (°C)
CH_3Cl	– 23,7
CH_3Br	4,5
C_2H_5Cl	12,2
$CH_2=CHCl$	13,9
C_6H_5Cl	139
$C_6H_5CH_2Cl$	179

Fig. 4. Punctele de fierbere ale unor compuşi halogenaţi

Activitate independentă

Scrie ecuația reacției clorurii de benziliden cu apa, în mediu bazic.

2. *Reacția cu cianura de potasiu* este importantă în sintezele organice, deoarece permite mărirea numărului de atomi de carbon dintr-un derivat halogenat (fig. 5).

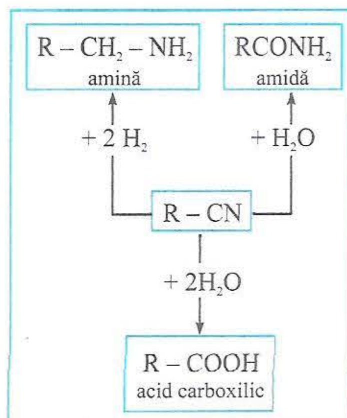
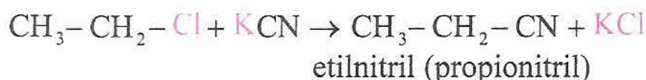


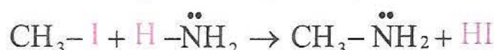
Fig. 5. Unele din reacțiile nitrililor



$$CH_3-CH_2-Cl + KCN \rightarrow CH_3-CH_2-CN + KCl$$

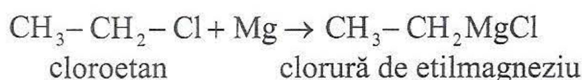
etilnitril (propionitril)

3. **Reacția cu amoniacul* sau *alchilarea amoniacului cu derivați halogenați* este o metodă importantă de obținere a aminelor și aminelor substituite din compușii halogenați (vezi „Amine“).



$$CH_3-I + H-\ddot{N}H_2 \rightarrow CH_3-\ddot{N}H_2 + HI$$

4. **Reacția cu magneziul* are loc în prezență de eter anhidru, cu obținere de derivați organomagnezieni.Aceștia se utilizează în sintezele organice la mărirea catenei.



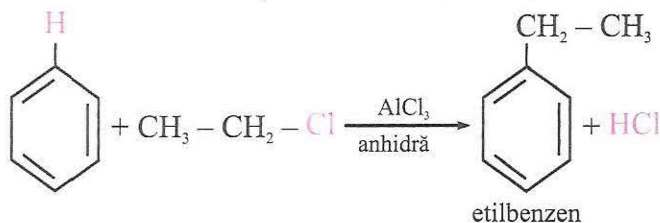
$$CH_3-CH_2-Cl + Mg \rightarrow CH_3-CH_2MgCl$$

cloroetan — clorură de etilmagneziu

Știați că ...

– derivații organomagnezieni se mai numesc și *reactivi Grignard*, după numele chimistului francez care i-a descoperit?

5. *Alchilarea benzenului* cu compuși halogenați stă la baza obținerii arenelor cu catenă laterală. Reacția a fost studiată anul trecut la „Arene“ și este cunoscută în chimie sub numele de *reacție de alchilare Friedel-Crafts*.



Prin dehidrogenarea produselor obținute se formează monomeri importanți la obținerea polimerilor vinilici și a cauciucurilor (fig. 6).

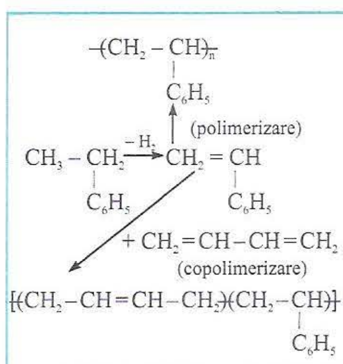


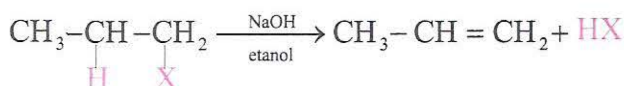
Fig. 6. Arenele cu catenă laterală sunt materii prime la obținerea polimerilor

Activitate independentă

Scrie ecuațiile reacțiilor chimice de:

a. obținere a izopropilbenzenului din benzen și derivat halogenat;
b. dehidrogenarea izopropilbenzenului;
c. copolimerizarea α-metil-stirenului cu butadienă.

6. *Dehidrohalogenarea compușilor halogenați* este o reacție de eliminare, în urma căreia se obțin alchenele în laborator (vezi „Reacția de eliminare“).



$$CH_3-\underset{H}{CH}-\underset{X}{CH_2} \xrightarrow[\text{etanol}]{NaOH} CH_3-CH=CH_2 + HX$$

Activitate independentă

Găseşte alchenele care se obţin prin dehidrohalogenarea următorilor compuşi:

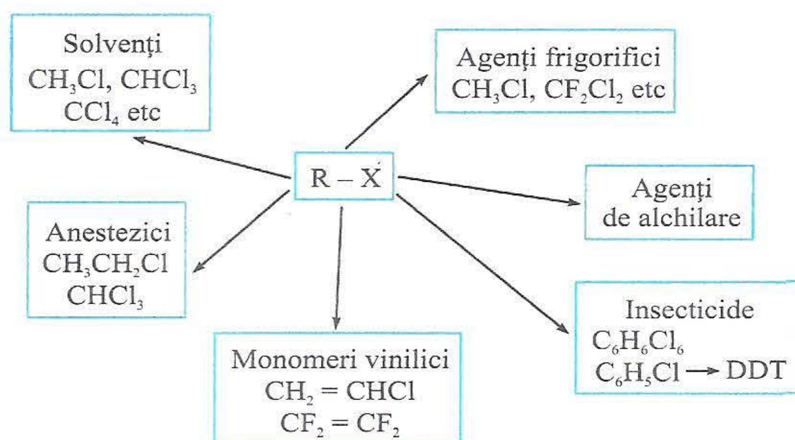
a. 2-cloro-2-metilbutan b. 3-bromo-2-metil-pentan

c. 2-bromo-2,3-dimetil-butan d. 3-cloro-2,2-dimetil-butan

Ştiaţi că ...

– *teflonul* este polimerul tetrafluoroetenei (perfluoroetena)?

• *Utilizările compuşilor halogenaţi*



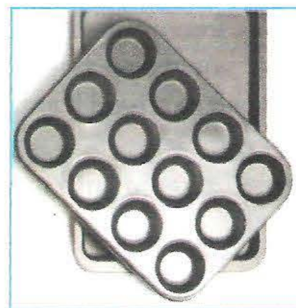
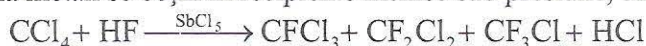


Fig. 7. Produse din teflon $\left[CF_2 - CF_2\right]_n$

ACŢIUNEA DISTRUCTIVĂ A FREONILOR ASUPRA STRATULUI DE OZON

Freonii sunt compuşi fluorocloruraţi ai alcanilor inferiori. De exemplu freonii proveniţi de la metan se obţin în recipiente închise sub presiune, din CCl_4.

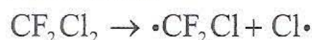


$$CCl_4 + HF \xrightarrow{SbCl_5} CFCl_3 + CF_2Cl_2 + CF_3Cl + HCl$$

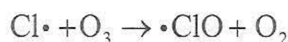
Dacă hidrocarburile se tratează direct cu fluoruri ale metalelor în stare superioară de valenţă, se înlocuieşte total hidrogenul. De aceea compuşii obţinuţi se mai numesc şi *fluorocarburi*.

La temperatură obişnuită, freonii sunt gaze neinflamabile şi netoxice. Sunt folosiţi la funcţionarea agregatelor frigorifice, a instalaţiilor de aer condiţionat, la fabricarea flacoanelor cu aerosoli tip „spray“ etc.

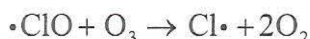
În ultimul timp freonii au fost folosiţi în mod abuziv, astfel încât concentraţia lor în atmosferă a crescut foarte mult. La o anumită altitudine, în prezenţa razelor ultraviolete şi la presiune scăzută, aceste gaze se descompun. Se formează astfel radicali, dar mai ales radicali de clor (atomi de clor) foarte reactivi, capabili să atace stratul de ozon. Câteva din reacţiile care au loc înlănţuit sunt prezentate în continuare.



$$CF_2Cl_2 \rightarrow \cdot CF_2Cl + Cl\cdot$$



$$Cl\cdot + O_3 \rightarrow \cdot ClO + O_2$$



$$\cdot ClO + O_3 \rightarrow Cl\cdot + 2O_2$$

Ca urmare ozonul este consumat, având loc o reacţie de descompunere a lui în oxigen.



Fig. 8. Solvenţi



Fig. 9. Efectele ploii acide

Știați că ...

– gaura în stratul de O_3 de deasupra Antarcticii are suprafața cât aceea a SUA și este adâncă cât Everestul?

– freonii deja existenți vor mai persista în atmosferă circa 10 ani?

Stratul de ozon din stratosferă protejează Pământul de efectele nocive ale radiațiilor ultraviolete.

Prima gaură în stratul de ozon a fost observată în anul 1985, deasupra Antarcticii. Ulterior s-au mai descoperit și alte breșe deasupra Arcticii și Europei de Nord. De aceea în ultima perioadă au fost luate măsuri drastice pentru interzicerea folosirii freonilor.

Distrugerea stratului de ozon, ecran protector față de razele solare, determină modificări majore asupra factorilor climatici de la suprafața Pământului. Astfel are loc mărirea temperaturii terestre, care poate duce de exemplu la topirea calotei polare și deci la creșterea volumului apelor de suprafață. Suprafețe de pământ sunt inundate temporar sau permanent. Acestea la rândul lor reprezintă factori responsabili în dispa- riția unor specii de plante și animale.

Alte consecințe nefaste ale distrugerii stratului de ozon constau în intensificarea ploilor acide, dar și în creșterea numărului bolnavilor de cancer de piele sau cu afecțiuni oftalmologice.

SUMAR

• Compușii halogenați se obțin prin reacția de adiție și prin reacția de substituție.

• Majoritatea compușilor halogenați sunt lichizi, insolubili în apă și cu densitate mai mare decât a acesteia.

• Legătura C–X este polară; în seria acestor compuși reactivitatea depinde de natura radicalului hidrocarbonat și de natura halogenului.

• Compușii halogenați dau reacții de substituție în general, dar și reacții de eliminare.

• Obținerea și reacțiile chimice ale derivaților halogenați sunt prezentate în Anexa 1 de la pag. 125.

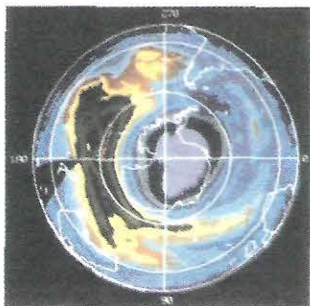


Fig. 10. Efectele distructive ale freonilor asupra stratului de ozon

Sugestii de proiecte

• Cel mai adesea compușii iodurați și compușii fluorurați nu se pot obține direct din acțiunea halogenului asupra substanțelor organice. Realizează un material în care să prezinți metodele de obținere ale compușilor menționați, unele dintre proprietățile acestora și utilizările lor.

• Consultă materiale de specialitate, folosește informațiile de ultimă oră de pe internet și alcătuiește un referat despre factorii distructivi actuali ai stratului de ozon. Precizează ce măsuri sunt luate la nivel mondial pentru stoparea acestui fenomen.

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Alege varianta corectă:

– Cea mai lungă legătură este:

a. C–F; b. C–Br.

– Molecula cea mai polară este cea de:

a. o-diclorobenzen; b. p-diclorobenzen.

– Reactivitate mai mare are:

a. clorura de benzil; b. clorura de fenil.

– Hidroliza derivaţilor trihalogenaţi determină obţinerea:

a. aldehidelor; b. acizilor carboxilici.

– Freonii au acţiune distructivă asupra stratului de ozon, deoarece sunt:

a. toxici; b. instabili.

2. Asociază reactanţilor din coloana A, produşii de reacţie corespunzători, din coloana B.

A	B
1. $CH_3-CHCl_2 + H_2O$ (NaOH)	a. tetracloroetan
2. $C_6H_5-CH_3 + Cl_2$ (hν)	b. cumen
3. $C_2H_2 + Cl_2 (CCl_4)$	c. 2-butenă
4. $CH_3-CHBr-CH_2-CH_3$ (NaOH + etanol)	d. acetaldehidă
5. $C_6H_6 + CH_3-CHCl-CH_3$ ($AlCl_3$ anh.)	e. negru de fum + HCl
	f. clorură de benziliden

3. Care este compoziţia procentuală masică şi prin raport de masă a unui amestec de mono- şi dibromobenzen care conţine 53,33% Br?

***4. Cloroprenul este monomerul din care se obţine cauciucul Neopren.**

a. Scrie ecuaţiile reacţiilor de obţinere ale cauciucului pornind de la acetilenă.

b. Calculează volumul de acetilenă 98% necesară obţinerii a 100 kg cauciuc, cu randamentul global al reacţiilor de 70%.

5. Prin reacţia de clorurare a metanului se obţine CH_2Cl_2 şi $CHCl_3$ în raport molar de 1 : 3.

a. Ce cantităţi de produşi (în kg şi kmoli) se obţin din $4m^3$ CH_4 la 1,6 atm şi 127°C?

b. Enumeraţi din utilizările substanţelor obţinute.

6. Compusul monobromurat A formează prin analiză elementală 26,88 L CO_2 (c.n.), 1 mol H_2O şi 75,2 g AgBr.

a. Află formula moleculară a substanţei A.

b. Scrie şi denumeşte izomerii corespunzători.

c. Aşază izomerii substanţei A în sensul creşterii reactivităţii.

*d. Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice ale izomerului cel mai reactiv cu: H_2O, KCN, NH_3, Mg.

7. Tetrafluoroetena este monomerul din care se obţine polimerul denumit comercial teflon.

a. Scrie ecuaţia reacţiei de polimerizare a tetrafluoroetenei.

b. Ce masă de monomer de puritate 90% este necesară obţinerii a 5 kg de teflon?

c. Calculează masa de fluor existentă în cantitatea considerată de teflon.

TEST DE EVALUARE

1. Scrie cuvântul din paranteză, care completează corect fiecare dintre afirmațiile de mai jos.

a. Derivații halogenați ... au atomi de halogen la același atom de carbon (vicinali / geminali).

b. Clorura de metil are densitatea mai ... decât a apei (mică / mare).

c. Bromobenzenul este mai ... decât clorura de alil (reactiv / puțin reactiv).

d. În reacția derivaților halogenați cu cianura de potasiu ... numărul atomilor de C dintr-un compus organic (crește / scade).

e. Prin eliminarea de HCl din ... se obține 2-metil-1-butena (1-cloro-2-metil-butan / 2-cloro-2-metil-butan).

1 p

2. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice și derivații bromurați care:

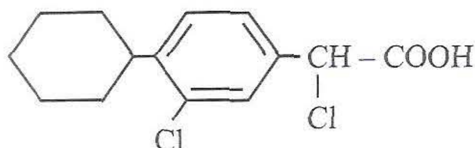
a. se obțin la halogenarea butanului; **1 p**

b. formează prin hidroliză acid benzoic; **1 p**

c. prin hidroliză formează butandionă; **1 p**

d. rezultă la adiția HBr (2 moli) la propină. **1 p**

3. Medicamentul „fenclorac" este un antiinflamator, cu următoarea structură:



a. Precizează natura grupărilor funcționale conținute. **0,5 p**

b. Scrie ecuația reacției acestui compus cu H_2O în mediu bazic. **0,5 p**

c. Identifică atomul de C chiral și scrie izomerii optici. **0,5 p**

4. Prin clorurarea CH_4 se obține $CHCl_3$ și CCl_4 în raport molar de 1 : 4. Tetraclorura de carbon se tratează cu acid fluorhidric, în vederea obținerii diclorodifluorometanului (freon 1,2).

a. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice precizate. **0,5 p**

b. Ce cantitate de CCl_4 (în moli) este necesară obținerii a 48,4 g freon? **0,5 p**

c. Ce volum de CH_4 se folosește la obținerea CCl_4 necesară la pct. b? **1 p**

d. Menționează cel puțin 3 urmări ale acțiunii freonilor asupra stratului de ozon. **0,5 p**

Notă: Se acordă 1 p din oficiu.
Timp de lucru: 50 min.

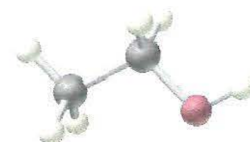
II.2. COMPUŞI HIDROXILICI

II.2.1. ALCOOLI

Compuşii hidroxilici sunt funcţiuni organice care au grupări hidroxil (–OH) legate de un radical hidrocarbonat. Atunci când gruparea –OH se leagă de un atom de C saturat din radical, compuşii hidroxilici sunt alcooli.

Formula generală a alcoolilor: $R-CH_2-OH$

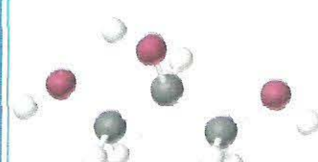
Anul trecut aţi studiat denumirea şi clasificarea alcoolilor, proprietăţile fizice şi utilizările celor mai importanţi reprezentanţi ai clasei: metanol, etanol, glicerină.



etanol



1,2-etandiol

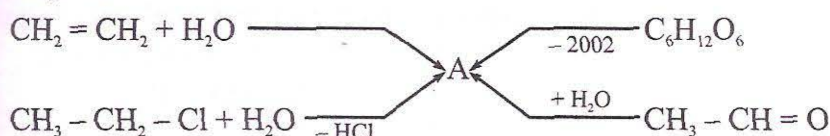


1,2,3-propantriol

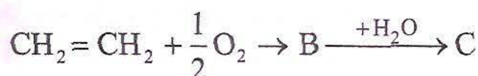
Fig. 11. Modele structurale ale unor alcooli

Activitate independentă

Se consideră schemele de reacţie corespunzătoare obţinerii substanţelor A, B şi C.



$$CH_2=CH_2 + H_2O \longrightarrow A; \quad CH_3-CH_2-Cl + H_2O \xrightarrow{-HCl} A; \quad C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{-2CO_2} A; \quad CH_3-CH=O \xrightarrow{+H_2O} A \;;$$



$$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow B \xrightarrow{+H_2O} C$$

a. Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice din schemele date.

b. Pentru compuşii A şi C menţionează:
- denumirea ştiinţifică şi uzuală;
- categoria de alcooli din care fac parte (vezi fig. 12);
- proprietăţile fizice şi utilizările.

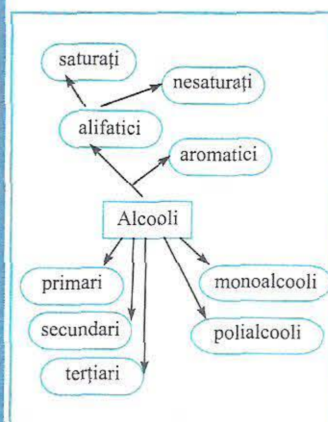


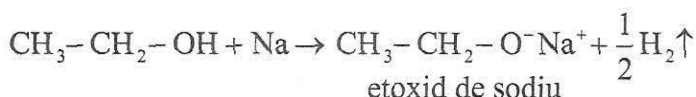
Fig. 12. Clasificarea alcoolilor

Reprezentant important al seriei alcoolilor, etanolul (alcoolul etilic) dă toate reacţiile chimice caracteristice acestei clase.

• *Proprietăţi chimice*

*1. *Reacţia cu sodiul*

Metalele alcaline reacţionează cu alcoolii. Reacţia decurge în mod asemănător reacţiei cu apa, dar mai puţin violent.



$$CH_3-CH_2-OH + Na \rightarrow \underset{\text{etoxid de sodiu}}{CH_3-CH_2-O^-Na^+} + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

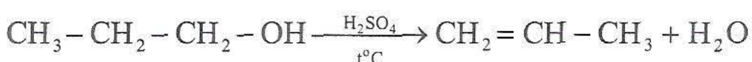
Substanţa obţinută face parte din categoria *alcoxizilor* sau alcolaţilor, a căror soluţie apoasă este puternic bazică. Reacţia demonstrează *caracterul slab acid* al alcoolilor, mai slab decât al apei (cu excepţia CH_3OH).



$$CH_3-CH_2-O^-Na^+ + HOH \rightarrow CH_3-CH_2-OH + NaOH$$

2. *Reacţia de deshidratare*

Alcoolii elimină apa intramolecular, în prezenţa H_2SO_4, la cald (vezi „Reacţia de eliminare").



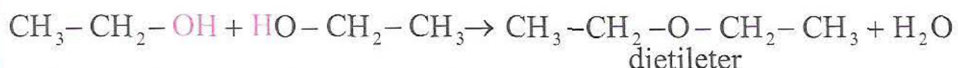
$$CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[t^oC]{H_2SO_4} CH_2=CH-CH_3 + H_2O$$



Fig. 13. Reacţia etanolului cu sodiul

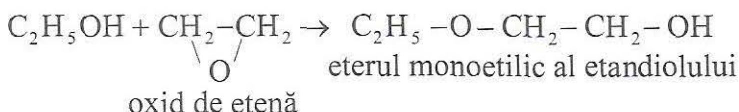
*3. *Reacția de eterificare*

În prezența de H_2SO_4 în cantitate mică, are loc eliminarea apei intermolecular.



$$CH_3-CH_2-OH + HO-CH_2-CH_3 \rightarrow \underset{\text{dietileter}}{CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3} + H_2O$$

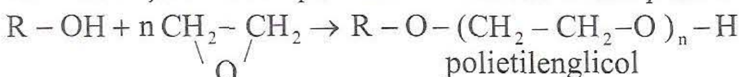
Substanțele obținute fac parte din clasa *eterilor*. Din categoria acestor compuși cei mai importanți sunt *eterii glicolului*.



$$C_2H_5OH + \underset{\text{oxid de etenă}}{CH_2-CH_2 \ (\text{-O-})} \rightarrow \underset{\text{eterul monoetilic al etandiolului}}{C_2H_5-O-CH_2-CH_2-OH}$$

Etandiolul (glicolul) formează eteri din categoria amintită cu o serie de alcooli monohidroxilici, compușii obținuți se folosesc ca solvenți și la fabricarea pulberii fără fum.

Dacă are loc reacția unui alcool cu un număr mare de molecule de oxid de etenă se obține un compus macromolecular numit *polietilenglicol*.



$$R-OH + n\,CH_2-CH_2 \ (\text{-O-}) \rightarrow \underset{\text{polietilenglicol}}{R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H}$$

În situația în care alcoolul folosit este alifatic superior, produsele obținute în urma eterificării se folosesc ca emulgatori (agenți tensioactivi) și ca agenți auxiliari de înmuiere în industria textilă.

Știați că ...

– *eterii* se folosesc în medicină ca narcotice?

– *2-feniletanolul* se găsește în uleiul de trandafir; se obține sintetic din bromură de fenilmagneziu și oxid de etenă?



Fig. 14. Esterii sunt folosiți la obținerea esențelor și parfumurilor

4. *Reacția de esterificare*

Esterificarea este reacția dintre un alcool și un acid, cu eliminare de apă. Se obțin astfel esteri anorganici sau esteri organici, în funcție de acidul folosit.

Activitate independentă

Scrie reacțiile de esterificare ale etanolului cu: a. H_2SO_4; b. CH_3COOH.

5. *Reacția de oxidare*

Etanolul se poate oxida în prezența amestecurilor oxidante.

Activitate experimentală – Oxidarea etanolului cu amestecuri oxidante

Completează în caiet tabelul, după efectuarea experimentelor.

Denumire experiment	Materiale necesare	Mod de lucru	Reacții chimice
A. Oxidarea etanolului cu soluție acidă de dicromat de potasiu	– soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$, C_2H_5OH, sursă de încălzire, eprubete	Pune într-o eprubetă 1mL C_2H_5OH, 3mL soluție $K_2Cr_2O_7$ și 1mL H_2SO_4. Încălzește eprubeta treptat și identifică mirosul vaporilor degajați. Scrie observațiile și completează reacțiile chimice.	$\underset{\text{portocaliu}}{K_2Cr_2O_7} + H_2SO_4 + CH_3-CH_2-OH \rightarrow ...$
B. Oxidarea etanolului cu soluție acidă de permanganat de potasiu	– $KMnO_4$ solid, H_2O distilată, C_2H_5OH, H_2SO_4 diluat, sursă de încălzire, eprubete, hârtie de turnesol	Încălzește cu atenție eprubeta în care ai pus câteva cristale de $KMnO_4$, 2mL H_2O și 2 - 3mL C_2H_5OH. După 2-3 minute se adaugă cu atenție soluție diluată de H_2SO_4 și se încălzește. Ce se observă? Completează ecuațiile reacțiilor chimice.	$\underset{\text{violet}}{KMnO_4} + H_2SO_4 + CH_3-\underset{OH}{CH_2} \rightarrow ...$

Interpretarea observațiilor

A. La *oxidarea* C_2H_5OH *cu soluție acidă de* $K_2Cr_2O_7$ se simte mirosul de mere verzi caracteristic acetaldehidei (etanalului). De asemenea are loc modificarea culorii soluției de la portocaliu la verde (fig. 15)



$$CH_3CH_2-OH+[O]\rightarrow CH_3-CH=O+H_2O$$

etanal
(acetaldehidă)

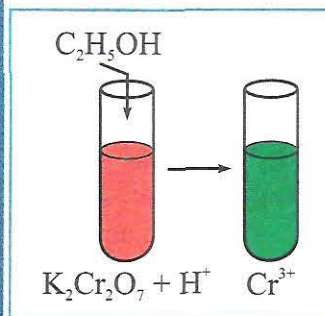
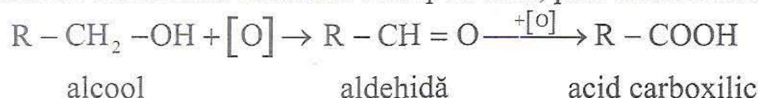


Fig. 15. Oxidarea etanolului cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$

Urmele de alcool pot schimba culoarea soluției de dicromat în verde. Acesta este principiul care stă la baza funcționării alcooltestului, dispozitiv de verificare a alcoolemiei conducătorilor auto.

Dacă alcoolul primar stă în contact mai mult cu soluția oxidantă, atunci acesta se transformă în acidul corespunzător, prin intermediul aldehidei.



$$R-CH_2-OH+[O]\rightarrow R-CH=O\xrightarrow{+[O]}R-COOH$$

alcool — aldehidă — acid carboxilic

B. Oxidarea C_2H_5OH *în soluție acidă de* $KMnO_4$ are loc cu obținere de acid acetic. Se simte mirosul de oțet și procesul are loc cu schimbarea culorii soluției de la violet la incolor.



$$CH_3-CH_2-OH+2[O]\rightarrow CH_3COOH+H_2O$$

acid etanoic
(acid acetic)

Oxidarea etanolului la acid acetic este o *oxidare energică.*

În fig. 16 sunt prezentate transformările pe care le suferă alcoolii primari și alcoolii secundari în prezența amestecurilor oxidante.

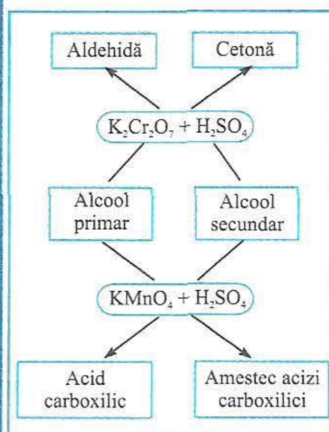


Fig. 16. Reacții de oxidare ale unor alcooli

Alcoolii terțiari sunt stabili la acțiunea agenților oxidanți folosiți în experimentele studiate.

SUMAR

• Alcoolii reacționează cu Na (metal alcalin) și formează soluții puternic bazice, ceea ce demonstrează caracterul slab acid al acestor compuși.

• Eterificarea alcoolilor cu oxid de etenă se aplică industrial, cu obținerea de dizolvanți (fig. 17), emulgatori, agenți de înmuiere etc.

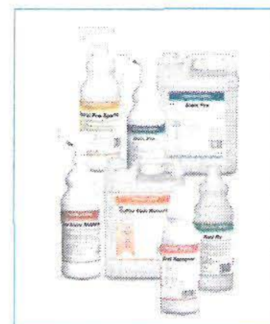
• Prin reacția cu acizii minerali sau acizi organici, alcoolii formează esteri.

• Oxidarea cu dicromat de potasiu a etanolului conduce la acetaldehidă, iar oxidarea cu soluție acidă de permanganat de potasiu are ca efect obținerea acidului acetic.

• Schema obținerii și reacțiilor chimice ale unui alcool este prezentată în Anexa 2, de la pag.125.

Sugestii de proiecte

• Una din cele mai importante utilizări ale alcoolilor o reprezintă capacitatea lor de a degaja o cantitate mare de căldură prin ardere, adică de a fi folosiți drept combustibili. Consultă materiale de specialitate de pe internet și alcătuiește un material cu cele mai recente informații în domeniul folosirii alcoolilor drept combustibili.


Fig. 17. Dizolvanți

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Care dintre afirmaţiile de mai jos sunt corecte?

a. Alcoolul izobutilic este un alcool secundar.

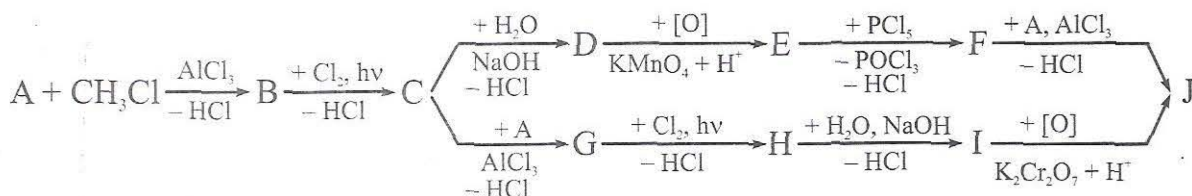
b. Caracterul acid al alcoolilor este mai slab decât al apei.

c. Oxidarea energică a alcoolilor terţiari are loc cu obţinere de acizi.

d. Soluţia acidă de $K_2Cr_2O_7$ îşi va schimba culoarea din incolor în verde, în prezenţa unui alcool.

e. Monoeterii glicolului cu diverşi alcooli pot fi folosiţi ca agenţi de înmuiere.

2. Identifică substanţele din schema următoare şi scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.



Se ştie că substanţa D este un monoalcool cu N.E. = 4.

3. Prin oxidarea unui amestec echimolecular de etanol şi 1,3-propandiol se folosesc 800 mL soluţie $K_2Cr_2O_7$ 0,3M. Determină masa amestecului iniţial de alcooli.

4. Polieterificarea etanolului cu etilenoxid conduce la obţinerea unui compus macromolecular cu 36,288% O. Află masa moleculară a compusului macromolecular.

5. Hidrogenul degajat din reacţia alcoolului etilic cu Na este folosit în adiţia la tripla legătură din nitrili, conform reacţiei de mai jos.



$$CH_3-C\equiv N + 2H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-NH_2$$

a. Ce volum de soluţie de etanol 60% (ρ = 0,9 g/cm^3) este necesar obţinerii hidrogenului care reacţionează cu 0,1 moli acetonitril?

b. Ce masă de etilamină s-a obţinut, dacă randamentul reacţiei este 70%?

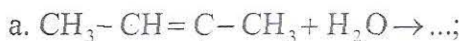
6. Prin esterificarea unei soluţii de acid acetic cu o soluţie de etanol se obţine un amestec la echilibru care conţine: 3 moli CH_3COOH, 2 moli C_2H_5OH, 4 moli ester şi 7 moli H_2O.

a. Care este valoarea K_c?

b. Raportul molar iniţial al acidului şi alcoolului.

c. Concentraţiile iniţiale ale soluţiilor de acid şi respectiv de alcool, dacă apa conţinută în acestea se află în raport molar de 1 : 2.

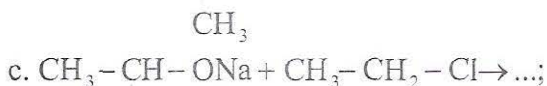
7. Completează următoarele reacţii chimice, referitoare la obţinerea şi proprietăţile alcoolilor. Precizează tipul de reacţie în fiecare caz.



a. $CH_3-CH=C(CH_3)-CH_3 + H_2O \rightarrow ...$;



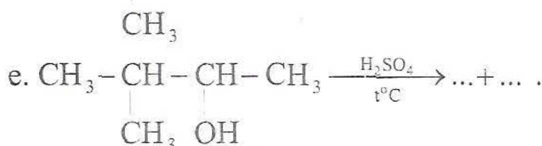
b. $... + CH_3COCl \rightarrow C_6H_5O-CO-CH_3 + NaCl$;



c. $CH_3-CH(CH_3)-ONa + CH_3-CH_2-Cl \rightarrow ...$;



d. $... + ... \xrightarrow{bacterii} CH_3COOH + H_2O$;



e. $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[t^\circ C]{H_2SO_4} ... + ...$.

II.2.2. FENOLI

- **Definiţie şi formulă generală*

Alături de alcooli, fenolii fac parte din clasa compuşilor hidroxilici.

Compuşii hidroxilici în care gruparea hidroxil (–OH) se leagă de nuclee benzenice se numesc fenoli.

Cel mai important reprezentant al clasei este fenolul (fig. 18). Omologii acestuia şi alte hidroxoarene au primit generic denumirea de fenoli.

Formula generală: Ar–OH , unde: Ar– radical aromatic (aril).

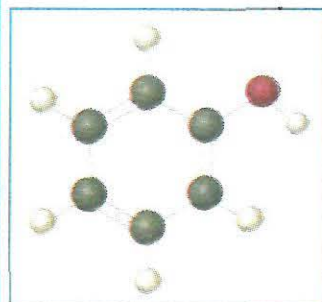


Fig. 18. Model structural al fenolului

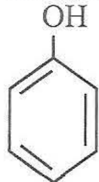
- **Denumire şi clasificare*

Denumirea ştiinţifică a fenolilor se face prin adăugarea sufixului „-ol" la numele arenei. Majoritatea fenolilor au şi denumiri uzuale.

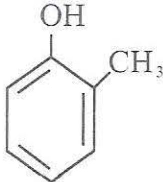
Denumirea clasei provine de la numele celui mai important reprezentant – *fenolul*.

Clasificarea fenolilor se face după numărul grupelor hidroxil conţinute.

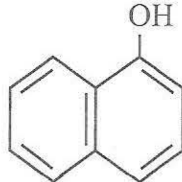
A. Monofenoli



benzenol (fenol)

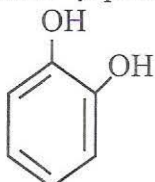


2-metil-fenol (o-crezol)

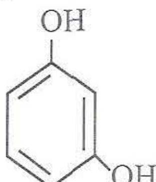


1-naftalenol (α– naftol)

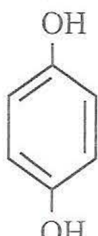
B. Di- şi polifenoli



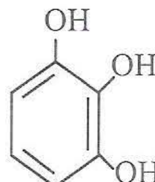
1,2 benzendiol (pirocatechină)



1,3-benzendiol (rezorcină)



1,4-benzendiol (hidrochinonă)



1,2,3-benzentriol (pirogalol)

Ştiaţi că ...

– rădăcina „fen" din denumirea fenolului ca şi a fenilului, provine de la lat. *phenian* = a lumina? aceasta aminteşte de descoperirea benzenului în gazul de iluminat.

- **Structură şi izomeri*

În molecula de fenol, electronii neparticipanţi ai atomului de O din gruparea hidroxil interacţionează cu electronii sextetului aromatic ai nucleului benzenic. Astfel are loc o deplasare a electronilor de la atomul de oxigen către nucleul benzenic. Legătura O–H se polarizează, iar pe nucleul benzenic creşte densitatea de electroni (fig. 19). Astfel se explică cauza reactivităţii mai mari a fenolului faţă de alcooli sau arene, mai ales în reacţiile de substituţie.

Fenolii prezintă atât *izomerie* de catenă, de poziţie, cât şi izomerie de funcţiune cu eterii.

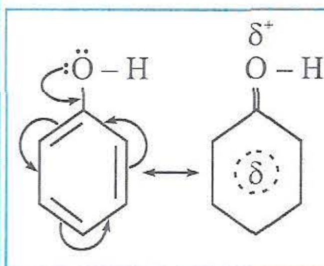


Fig. 19. Deplasarea electronilor în molecula fenolului

Activitate independentă

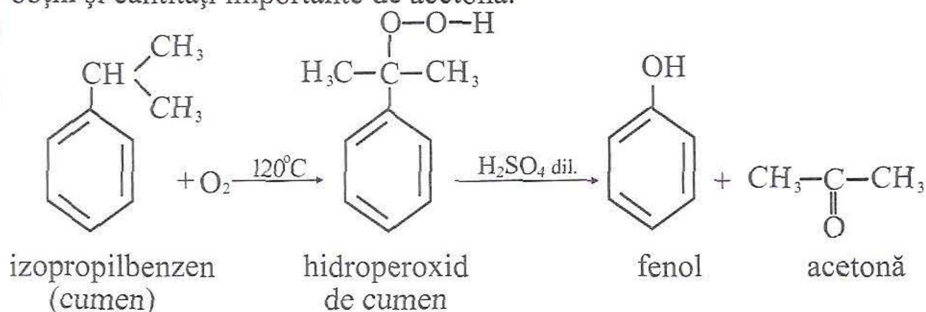
Scrie şi denumeşte compuşii hidroxilici corespunzători formulei moleculare C_7H_8O şi arată relaţia de izomerie dintre aceştia.

Ştiaţi că ...

– se obţin industrial fenoli şi prin distilarea uscată a cărbunilor de pământ?

• ***Obţinerea fenolului**

Oxidarea izopropilbenzenului (*cumenului*) este metoda care se foloseşte la ora actuală pentru obţinerea industrială a fenolului. Alături de acesta se obţin şi cantităţi importante de acetonă.



Ştiaţi că ...

– fenolul este un solid incolor; culoarea roşu-brună a acestuia se datorează procesului de autooxidare în aer?

• *Proprietăţi fizice*

Activitate experimentală – Solubilitatea şi densitatea fenolului

Materiale necesare: fenol, apă distilată, alcool, eprubete.

Mod de lucru: Verifică solubilitatea fenolului în apă distilată şi în etanol. Scrie observaţiile în caiet şi trage concluzii asupra densităţii fenolului.

Atenţie! Fenolul este o substanţă caustică.

Interpretarea observaţiilor

Fenolii sunt substanţe solide, frumos cristalizate, cu miros caracteristic, neplăcut şi pătrunzător. Solubilitatea în apă este foarte mică, însă sunt uşor solubili în alcool, benzen sau în eter. Densitatea fenolilor este mai mare decât a apei.

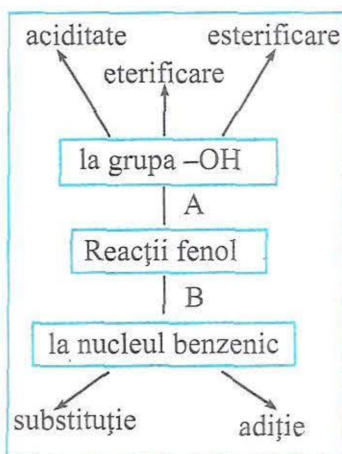


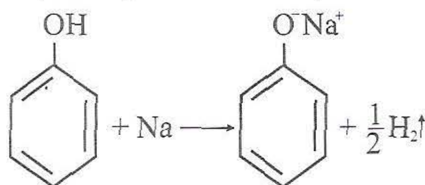
Fig. 20. Reacţiile fenolului

• *Proprietăţi chimice*

Reacţiile fenolului sunt asemănătoare celor ale alcoolilor (la nivelul grupei –OH), dar şi arenelor (datorită prezenţei nucleului benzenic) (fig. 20).

A. Reacţii asemănătoare alcoolilor

1.**Aciditatea fenolului* apare deoarece acesta poate ceda protonul (H^+) din gruparea –OH în prezenţa unor reactanţi.



fenoxid de sodiu

Reacţia cu sodiul este întâlnită şi la alcooli, însă aciditatea fenolilor este mai mare. Cu toate acestea fenolii sunt acizi slabi.

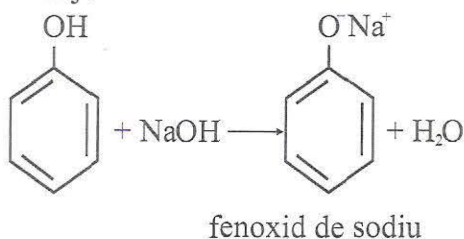
Activitate experimentală – Aciditatea fenolului

Efectuează experimentul şi completează apoi tabelul în caiet.

Denumire experiment	Materiale necesare	Mod de lucru	Reacţii chimice	Observaţii
Reacţia C_6H_5OH cu NaOH	C_6H_5OH solid, soluţie NaOH, eprubete, soluţie diluată H_2SO_4	Pune 3-4 mL soluţie NaOH peste 1-2 g C_6H_5OH. Agită eprubeta. Adaugă în continuare soluţie diluată de H_2SO_4. Scrie observaţiile în caiet.	$C_6H_5-OH + NaOH \rightarrow a + b$ $a + H_2SO_4 \rightarrow ... + ...$	

Interpretarea observaţiilor

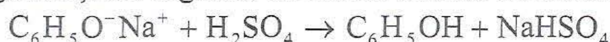
Cristalele de fenol „se dizolvă" în soluţia de NaOH deoarece are loc reacţia chimică de mai jos.



fenoxid de sodiu

Fenoxidul de sodiu fiind o sare, deci compus ionic, este solubil în apă. În soluţie apoasă fenoxidul de sodiu este stabil, deoarece fenolul este mai acid decât apa.

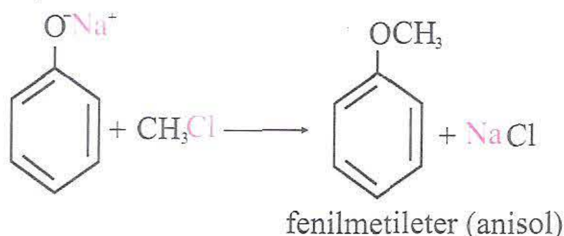
Acizii anorganici şi cei organici dezlocuie fenolul din sărurile sale.



$$C_6H_5O^-Na^+ + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5OH + NaHSO_4$$

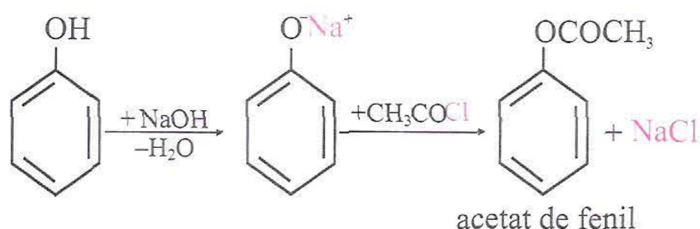
Din această cauză în experimentul anterior se observă formarea stratului uleios de fenol, după adăugarea soluţiei de H_2SO_4.

2.**Eterificarea fenolului* are loc prin tratarea soluţiei bazice de fenol cu derivaţi halogenaţi.



fenilmetileter (anisol)

3.* *Esterificarea fenolului* are loc cu randament mai mare, tot în mediul bazic, prin tratarea fenoxizilor cu cloruri acide.



acetat de fenil

Ştiaţi că ...

– unii fenoli mono- sau polihidroxilici se găsesc în plante (timol – cimbru, carvacrolul – chimion)?



Fig. 21. Uleiul de cimbru conţine timol (3-metil-6-izopropil-fenol)

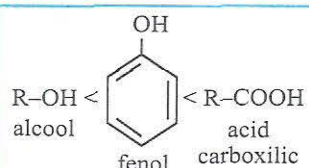


Fig. 22. Variaţia acidităţii unor compuşi organici

Activitate independentă

Scrie ecuațiile reacțiilor fenolului cu reactivii: a) KOH și apoi CH_3COOH; b) $CH_3-CHCl-CH_3$; c) C_6H_5COCl. Denumește produsele rezultate.

B. Reacții asemănătoare arenelor

Gruparea –OH legată de benzen este un substituent de ordinul I. De aceea orientează noul substituent în pozițiile orto și para.

1. **Bromurarea* are loc prin adăugarea de apă de brom peste soluție bazică de fenol.

Activitate experimentală

Materiale necesare: apă de brom, soluție NaOH, fenol solid.

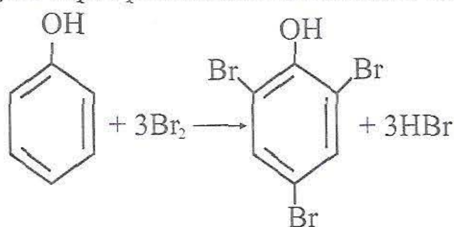
Mod de lucru: Pune peste 1 g de fenol, 2 mL soluție de NaOH. Adaugă în continuare 2 mL apă de brom. Scrie observațiile și ecuațiile reacțiilor chimice în caiet.



Fig. 23. Reacția fenolului cu brom este folosită în analiza calitativă a acestuia.

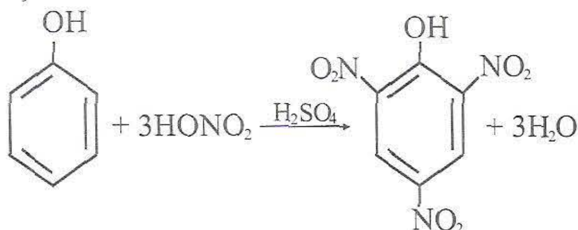
Interpretarea observațiilor

Bromurarea fenolului are loc mult mai ușor decât în cazul benzenului. Se obține rapid produsul de bromurare totală, un precipitat alb.



2,4,6-tribromofenol

2. *Nitrarea fenolului* la o⁻ și p-nitrofenol se poate realiza chiar și cu soluție diluată de acid azotic, în timp ce nitrarea benzenului are loc cu amestec sulfonitric. Se obține produsul de nitrare totală a fenolului, dacă se folosește amestec sulfonitric.



2,4,6 - trinitrofenol (acid picric)

Acidul picric este o substanță explozivă și un foarte bun colorant.

Știați că ...

– grupările NO_2 măresc aciditatea grupei –OH în acidul picric?

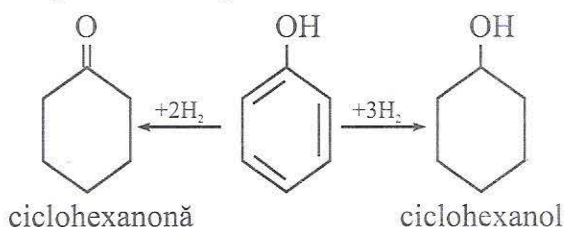
– pot fi substituiți prin clorurare toți cei 5 atomi de hidrogen din fenol, în prezență de $AlCl_3$?

Activitate independentă

Scrie reacțiile fenolului cu:

a) Cl_2;
b) C_2H_5Cl ($AlCl_3$);
c) CH_3COCl ($AlCl_3$);
d) $CH_2=CH-CH_3$ ($AlCl_3$ umedă).

3. **Hidrogenarea catalitică* a fenolului se efectuează în prezența Ni la temperatură de circa 180°C. Se obține un amestec care conține ciclohexanol în concentrație mare, dar și ciclohexanonă.



Ciclohexanona este folosită la obținerea fibrelor textile sintetice tip relon.

C. **Identificarea fenolilor* constă în tratarea unui fenol cu soluție de $FeCl_3$. Se obțin culori caracteristice așa cum se vede și în tabelul din fig. 25.



Fig. 24. Ciclohexanona se folosește la obținerea fibrelor relon (nylon 6)

Activitate experimentală – Identificarea fenolilor

Materiale necesare: fenoli (fenol, crezol, α- și β-naftol etc.), soluție $FeCl_3$, eprubete.

Mod de lucru: Pune 1 g dintr-un fenol solid într-o eprubetă. Adaugă soluție $FeCl_3$. Notează culoarea obținută pentru fiecare tip de fenol disponibil în laborator.

Tip fenol	Culoare
fenol	violet-închis
α-naftol	
acid salicilic (acid o-hidroxibenzoic)	
crezoli	albastră
hidrochinonă	
fluoroglucină (1,3,5 - benzen-triol)	
β-naftol	verde
pirocatechină	

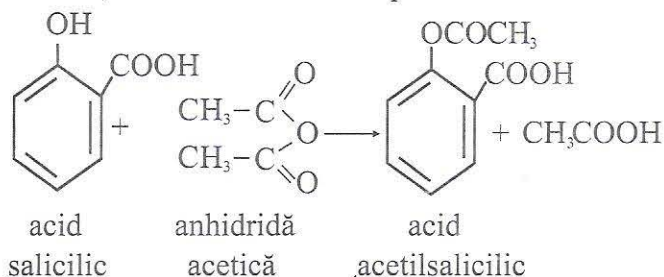
Fig. 25. Culorile soluției de $FeCl_3$ în prezența diverșilor fenoli

• *Utilizările fenolilor*

**Fenolul* este folosit la obținerea rășinilor fenolformaldehidice (novolac și bachelită), la obținerea medicamentelor (acidul salicilic din care se obține aspirina), coloranților, fibrelor sintetice, erbicidelor (antidăunători) etc.

Acidul salicilic (acidul o-hidroxibenzoic), un hidroxiacid aromatic, este o substanță solidă, cu punctul de topire 159°C. Poate fi identificat cu soluție de $FeCl_3$.

Acidul o-hidroxibenzoic se esterifică cu anhidridă acetică și formează acidul acetilsalicilic, denumit comercial *aspirină*.



Se obține astfel un ester al acidului acetic cu gruparea fenolică din moleculă. Acesta hidrolizează destul de ușor la cald, eliberând acidul salicilic.

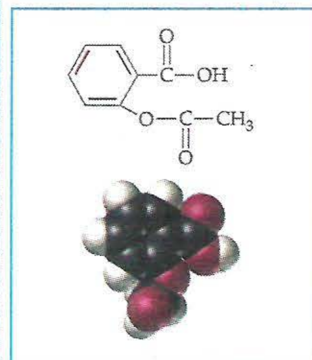


Fig. 26. Modelul structural al aspirinei

Activitate experimentală – Hidroliza aspirinei (acidului acetilsalicilic)

Materiale necesare: aspirină, soluție $FeCl_3$, eprubete, sursă de încălzire.

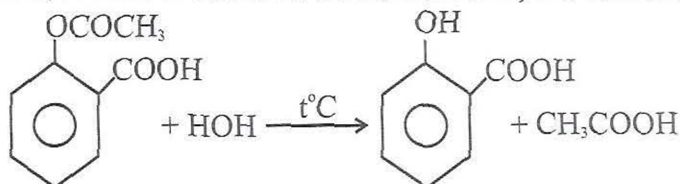
Mod de lucru: Dizolvă aspirină în 4-5 mL apă. Împarte soluția în două eprubete. Una dintre eprubete se încălzește câteva minute. După răcire, se adaugă în ambele eprubete soluție de $FeCl_3$. Ce se observă? Scrie reacția chimică.



Fig. 27. Aspirina este un medicament analgezic, antipiretic cu aciditate mare

Interpretarea observaţiilor

Se observă că soluţia de aspirină care a fost încălzită se colorează în roşu-violet; aceasta deoarece a avut loc hidroliza şi s-a format acidul salicilic.



acid acetilsalicilic

Aspirina nu dă reacţie de culoare cu soluţie de $FeCl_3$, deoarece gruparea hidroxil fenolic este esterificată.

**Ceilalţi termeni ai fenolilor* sunt folosiţi ca:

– dezinfectanţi datorită proprietăţilor lor antiseptice (ex. crezolii);

– revelatori în tehnica fotografică, datorită proprietăţilor lor reducătoare x. hidrochinona, pirogalolul etc.);

– la obţinerea coloranţilor, eterilor, esterilor (folosiţi ca esenţe sintetice în industria cosmetică) etc.



Fig. 28. Mase plastice

SUMAR

• Fenolii se clasifică după numărul grupelor hidroxil conţinute în: monohidroxilici (monofenoli) şi polihidroxilici (polifenoli).

• Starea de agregare a fenolilor este solidă, fiind insolubili în apă, însă sunt solubili în solvenţi (alcool, benzen etc.).

• Din punct de vedere chimic, fenolii sunt acizi slabi, capabili să formeze săruri în reacţia cu metalele, respectiv cu bazele.

• Fenolii au reactivitate mai mare decât a arenelor de la care provin şi mai mare decât a alcoolilor.

• Fenolul are multe utilizări în practică; majoritatea fenolilor sunt folosiţi ca dezinfectanţi (fig. 29), revelatori în tehnica fotografică, la obţinerea coloranţilor, maselor plastice (fig. 28) etc.

• Acidul salicilic este un hidroxiacid, care se esterifică la gruparea hidroxil, formând aspirina.

• Schema obţinerii şi reacţiilor fenolului sunt prezentate în Anexa 4 de la pag. 126.



Fig. 29. Dezinfectanţi

Sugestii de proiecte

• Cei mai mulţi fenoli au acţiune reducătoare şi de aceea sunt folosiţi ca revelatori în tehnica fotografică. Foloseşte internetul şi caută cele mai recente materiale folosite la ora actuală, în acest domeniu.

• Aspirina este un analgezic tot mai contestat la ora actuală. Informează-te care este mecanismul de acţiune al aspirinei, efectele nedorite determinate de aceasta şi mai ales cu ce medicamente poate fi substituită.

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Citeşte textul lecţiei şi răspunde cerinţelor de mai jos.

a. Compară reactivitatea benzenului cu cea a fenolului.

*b. Ce sunt şi cum se obţin fenoxizii?

c. Descrie obţinerea şi hidroliza aspirinei.

*d. Cum poate fi identificat fenolul în labòrator?

*e. Scrie structura fenolilor studiaţi care se colorează în verde, în prezenţa soluţiei de $FeCl_3$.

***2. Scrie structurile următorilor reactanţi şi completează reacţiile posibile:**

a. fenoxid de sodiu + acid acetic;

b. naftoxid de potasiu + clorură de metil;

c. etanol + hidroxid de sodiu;

d. hidrochinonă + sodiu;

e. acid salicilic + hidroxid de sodiu;

f. etanol + fenoxid de potasiu.

***3. Scrie reacţiile corespunzătoare următoarelor transformări:**

a) $CH_4 \longrightarrow$ m-nitrofenol

b) $CH_2=CH_2 \longrightarrow$ tribromofenol

c) $C_3H_8 \longrightarrow$ propionat de fenil

d) $CH_4 \longrightarrow$ acid picric

e) $CH_4 \longrightarrow$ p-metoxifenol

f) $CH_2=CH_2 \longrightarrow$ feniletileter

4. În două eprubete neetichetate se află acidul acetilsalicilic şi salicilatul de etil, esterii acidului o-hidroxi-benzoic.

a. Identifică natura esterilor în cele 2 eprubete.

b. Ce cantitate de acid salicilic este necesară obţinerii a 86,5 g amestec echimolecular al esterilor consideraţi?

c. Scrie reacţiile de hidroliză ale celor doi esteri.

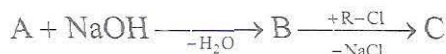
5. 0,2 moli compus monohidroxilic formează în analiza elementală 14,35 L CO_2(la 2,4 atm şi 27°C) şi 0,8 moli H_2O.

a. Scrie şi denumeşte izomerii posibili.

b. Scrie reacţiile izomerilor cu: NaOH; Cl_2 ($FeCl_3$); HNO_3.

c. Aşază substanţele de la pct. „a“ în sensul creşterii acidităţii.

***6. În schema următoare substanţa C este eterul etilic al β-naftolului (esenţă cu miros de flori de salcâm), folosit în cosmetică.**

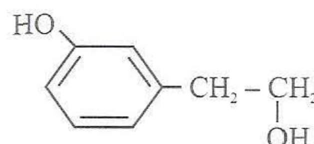


$$A + NaOH \xrightarrow[-H_2O]{} B \xrightarrow[-NaCl]{+R-Cl} C$$

a. Scrie reacţiile chimice de obţinere ale substanţei C.

b. Ce cantitate de substanţă A este necesară obţinerii a 200 mL parfum cu 4% esenţă (ρ= 1,1g/cm³), dacă randamentul global al reacţiilor este de 85%?

***7. Se consideră compusul A cu formula structurală alăturată.**



a. Identifică natura grupărilor funcţionale conţinute.

b. Denumeşte IUPAC compusul A.

c. Scrie reacţiile compusului A cu: Na; NaOH; $CH_3Cl(AlCl_3)$; H_2SO_4 (t°C).

TEST DE EVALUARE

1. Alege varianta corectă pentru fiecare dintre afirmațiile de mai jos.

– Alcoolii nesaturați sunt stabili dacă au gruparea „OH" legată de atomul de C:
a. saturat; b. nesaturat.

– Oxidarea alcoolilor primari în prezență de ($K_2Cr_2O_7 + H^+$) contact scurt, determină obținerea unor:
a. aldehide; b. acizi.

– *Aciditatea fenolului este mai mare decât a:
a. metanolului; b. acidului carbonic.

– Nitrarea la nucleul benzenic decurge mai ușor la:
a. acid benzoic; b. fenol.

– În prezența amestecurilor oxidante, alcooli terțiari sunt:
a. stabili; b. instabili.

– Medicamentul aspirină conține un ester la gruparea legată de nucleul benzenic de tip:
a. OH fenolic; b. carboxil. **1 p**

2. Acidul salicilic este materia primă din care se obține aspirina. Scrie:

a. structura și denumește IUPAC acidul salicilic; **0,5 p**
b. cel puțin trei reacții ale acidului salicilic cu reactanți diferiți, cu obținere de aspirină; **1,5 p**
c. reacția de hidroliză a aspirinei și identificarea produșilor de reacție obținuți. **1 p**

3. Fenilmetanolul se găsește în uleiul de iasomie, iar o-cresolul se obține din gudroanele de cărbuni.

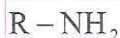
a. Scrie structurile celor doi compuși. **0,5 p**
b. Justifică care din cei doi compuși se bromurează mai ușor. **0,5 p**
*c. Scrie reacțiile celor doi compuși cu: Na; NaOH; oxid de etenă. **2 p**
*d. Cum pot fi identificați cei doi compuși aflați în 2 sticluțe neetichetate? **0,5 p**
e. Care este masa amestecului de fenilmetanol și o-crezol, în raport molar de 1 : 2, care se esterifică cu 0,8 L soluție CH_3COOH_3 3M? **1,5 p**

Notă: Se acordă 1 p. din oficiu
Timp de lucru: 50 min.

II.3. *AMINE

• ***Definiție și formulă generală***

Aminele sunt compuși care conțin în moleculă o grupă amino ($-NH_2$) sau o amină substituită ($-NHR$, $-NR_2$).



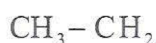


Formulă generală: $R-NH_2$; $R-NH-R'$; $R-N(R'')-R'$, unde: R, R', R" – radicali alchil; NH_2 – grupă amino

• ***Denumire și clasificare***

Denumirea aminelor se face prin folosirea sufixului „amină" alături de numele hidrocarburii.

În mod curent se foloseşte şi numele radicalului (R) plus sufixul „amină".



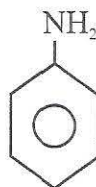

$CH_3-CH_2-NH_2$

etanamină (etilamină)

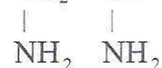


$CH_3-NH-C_2H_5$

N-metil-etilamină



benzenamină (fenilamină, anilină)

$CH_2(NH_2)-CH(NH_2)-CH_3$

1, 2 – propandiamină (propilendiamina)

Clasificarea aminelor se face după mai multe criterii.

Criteriu	Tipuri de amine	Exemple
1. Gradul de substituire al azotului	primare	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ propilamină
	secundare	$CH_3-NH-CH_3$ dimetilamină
	terțiare	$(C_2H_5)_2N-CH_3$ dietilmetilamină
2. Numărul grupelor amino	monoamine	$C_6H_5-NH_2$ fenilamină (anilina)
	di- şi poliamine	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ etilendiamină
3. Natura radicalului hidrocarbonat	alifatice	$CH_2=CH-CH_2-NH_2$ alilamină
	aromatice	$H_2N-C_6H_4-NH_2$ p-fenilendiamină
	mixte	$CH_3-NH-C_6H_5$ N-metilfenilamină

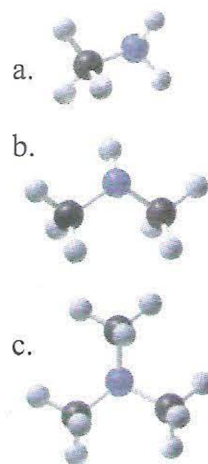


Fig. 30. Modele structurale ale aminelor: a. metilamină; b. dimetilamină; c. trimetilamină

Ştiaţi că ...

– trimetilamina se găseşte în deşeuri de peşte şi determină mirosul respingător al acestora?

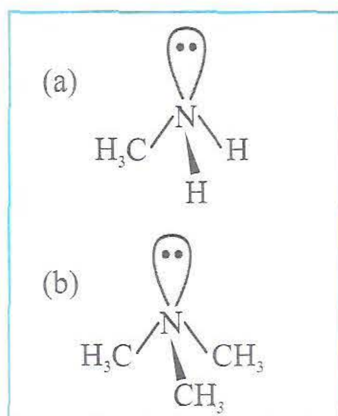


Fig. 31. Structura metilaminiei (a) şi trimetilaminei (b)



Fig. 32. August W. von Hofmann (1818-1892)

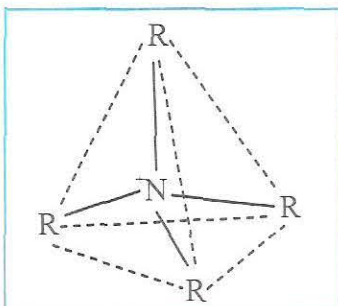


Fig. 33. Geometria unei sări cuaternare de amoniu

Activitate independentă

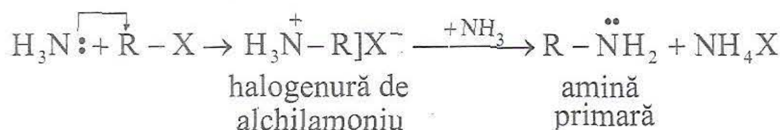
Scrie şi denumeşte izomerii formulei $C_4H_{11}N$. Arată din ce categorie face parte fiecare din izomerii respectivi.

• *Structură*

În amine ca şi în amoniac, atomul de azot formează 3 legături σ cu atomi de carbon şi respectiv de hidrogen, însă îi mai rămâne o pereche de electroni neparticipanţi. Astfel geometria structurii corespunde unui tetraedru, cu atomul de azot în centru, iar legăturile sale şi perechea de electroni neparticipanţi sunt orientate spre vârfurile tetraedrului (fig. 32).

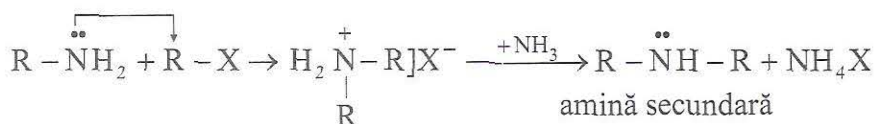
• *Obţinere*

1. *Alchilarea amoniacului cu derivaţi halogenaţi* (alchilare Hofmann) este o metodă de sinteză prin care se pot obţine alături de amine primare şi amine substituite. Intermediar se formează săruri de amoniu ce conţin şi legături coordinative, între perechea de electroni neparticipanţi ai azotului din gruparea $-NH_2$ şi radicalii alchil din derivaţii halogenaţi.



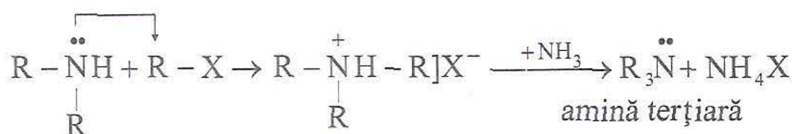
$$H_3N\!: + R-X \rightarrow H_3\overset{+}{N}-R]X^- \xrightarrow{+NH_3} R-\ddot{N}H_2 + NH_4X$$

halogenură de alchilamoniu — amină primară



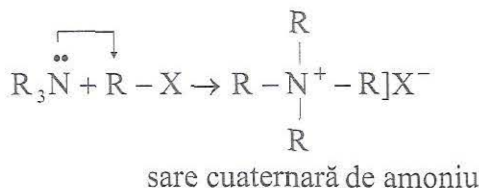
$$R-\ddot{N}H_2 + R-X \rightarrow H_2\overset{+}{N}(R)-R]X^- \xrightarrow{+NH_3} R-\ddot{N}H-R + NH_4X$$

amină secundară



$$R-\ddot{N}H(R) + R-X \rightarrow R-\overset{+}{N}H(R)-R]X^- \xrightarrow{+NH_3} R_3\ddot{N} + NH_4X$$

amină terţiară



$$R_3\ddot{N} + R-X \rightarrow R-N^+(R)_2-R]X^-$$

sare cuaternară de amoniu

Prin metoda Hofmann se obţin amestecuri de amine substituite, dar şi amine mixte, uneori greu de separat.

Activitate independentă

Scrie succesiunea etapelor obţinerii sării cuaternare de amoniu folosind ca materii prime C_2H_5Br şi NH_3.

2. *Reducerea (hidrogenarea) nitroderivaţilor* se poate realiza în mai multe variante de lucru în funcţie de condiţiile de lucru. Cea mai importantă din punct de vedere practic este reducerea nitroderivaţilor aromatici în prezenţa unui metal (Fe, Zn, Sn etc.) şi a unui acid (HCl, H_2SO_4 etc.). În urma reacţiei dintre metal şi acid rezultă hidrogen, capabil să reducă gruparea nitro.



$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + 2[H], [H] - \text{hidrogen activ};$$



$$R - NO_2 + 6[H] \rightarrow R - NH_2 + 2H_2O$$

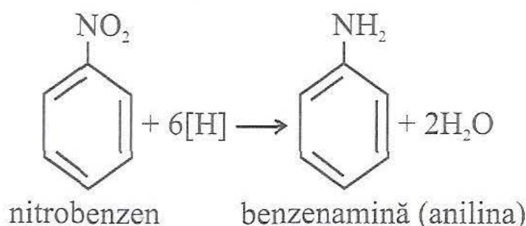




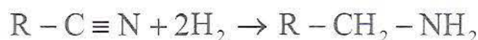
Fig. 34. Coloranţii de anilină se folosesc în industria textilă

Pe această cale se obţin amine primare, iar în industrie metoda se aplică la obţinerea aminelor aromatice. Acestea se folosesc în special la fabricarea coloranţilor.

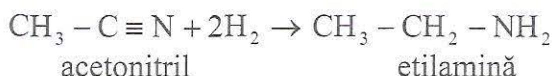
Activitate independentă

Obţine α-naftilamină, folosind ca materie primă naftalina.

3. *Reducerea nitrililor* se poate realiza fie cu H_2 în prezenţa Ni, dar mai ales cu H_2 obţinut din reacţia unui alcool cu un metal alcalin.



$$R - C \equiv N + 2H_2 \rightarrow R - CH_2 - NH_2$$



$$\underset{\text{acetonitril}}{CH_3 - C \equiv N} + 2H_2 \rightarrow \underset{\text{etilamină}}{CH_3 - CH_2 - NH_2}$$

Amine	P.f (°C)
CH_3NH_2	– 6,7
$(CH_3)_2NH$	7,3
$C_2H_5NH_2$	16,8
$(C_2H_5)_3N$	89
$C_6H_5NH_2$	184,5

Fig. 35. Punctele de fierbere ale unor amine

• ***Proprietăţi fizice***

Termenii inferiori sunt gazoşi, iar termenii superiori sunt lichizi şi solizi. Aminele inferioare au *miros* asemănător amoniacului, termenii mijlocii au miros neplăcut de peşte, iar cei superiori, solizi sunt inodori.

Densitatea aminelor este mai mică decât unitatea.

Atomul de azot având o electronegativitate redusă, formează legături de hidrogen slabe, ce determină asocierea moleculelor. Din această cauză aminele au *puncte de fierbere* mai scăzute decât ale alcoolilor corespunzători. Formarea legăturilor de hidrogen explică şi *solubilitatea* aminelor în apă (fig. 36).

Termenii inferiori sunt solubili în apă, însă solubilitatea scade pe măsură ce creşte numărul atomilor de C.

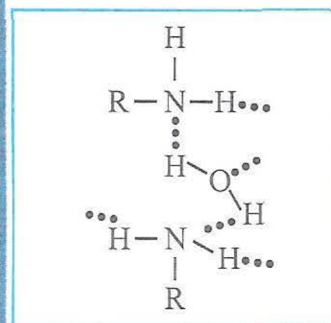


Fig. 36. Legături de hidrogen la dizolvarea aminelor

• ***Proprietăţi chimice***

Comportarea chimică a aminelor este determinată în special de prezenţa perechii de electroni neparticipanţi la atomul de azot.

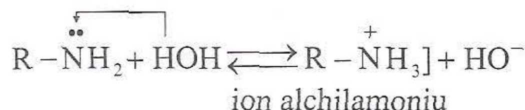
- Amine aromatice
- Amoniac
- Amine alifatice primare
- Amine alifatice secundare

Fig. 37. Variația bazicității aminelor

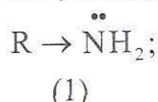
Amină	K_b
CH_3-NH_2	$4{,}38\cdot10^{-4}$
$C_2H_5-NH_2$	$3{,}4\cdot10^{-4}$
NH_3	$1{,}8\cdot10^{-5}$
$(C_2H_5)_2NH$	$9{,}6\cdot10^{-3}$
$C_6H_5NH_2$	$3{,}8\cdot10^{-10}$
$C_6H_4(CH_3)(NH_2)$	$2{,}5\cdot10^{-10}$

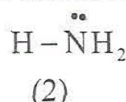
Fig. 38. Valorile K_b ale unor amine

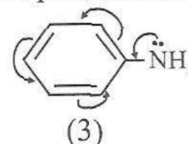
1. *Bazicitatea aminelor* constă în capacitatea de fixare a unui proton la atomul de azot al grupei amino. În prezența apei, aminele ionizează mai mult sau mai puțin conform reacției de mai jos.



În general, echilibrul este mult deplasat spre stânga, deoarece aminele au o *bazicitate redusă*. Aceasta depinde de natura radicalului hidrocarbonat, de modul cum acesta mărește sau micșorează densitatea de electroni pe atomul de azot.





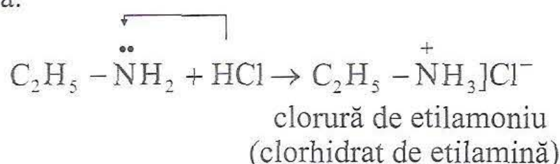


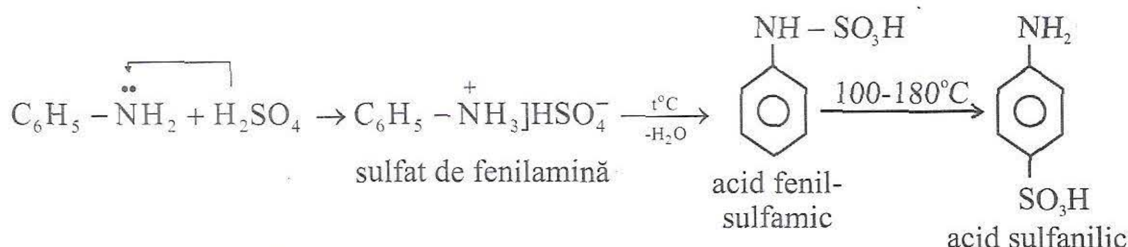
R – radical alifatic saturat (3)

Metilamina (alifatică) conține un radical de tipul R, respingător de electroni și astfel densitatea acestora pe atomul de azot crește (1). De aceea bazicitatea ei este mai mare decât cea a amoniacului (2). Nucleul benzenic din anilină (3) are efect atrăgător de electroni și micșorează densitatea de electroni de pe atomul de azot, deci și posibilitatea de fixare a protonilor. În fig. 37 se prezintă variația bazicității în seria aminelor, iar în fig. 38 valorile constantelor de bazicitate pentru câțiva dintre cei mai importanți reprezentanți ai clasei.

Bazicitatea aminelor poate fi pusă în evidență și prin *reacția lor cu acizii minerali*. Se obțin astfel săruri de amoniu solubile în apă. Prin tratarea sărurilor de amoniu cu soluții de baze se regenerează aminele corespunzătoare.

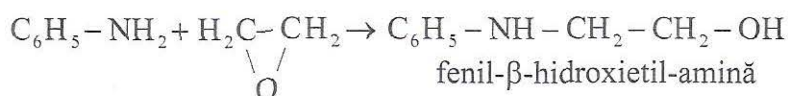
Reacția cu acizii minerali stă la baza solubilizării aminelor insolubile în apă.

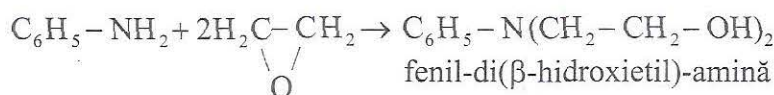




Sulfatul de anilină, încălzit la o temperatură ridicată, suferă o reacție de transpoziție de la gruparea funcțională, la nucleul benzenic, prin intermediul acidului fenilsulfamic. Se obține astfel, acid sulfanilic, folosit la obținerea coloranților (vezi sinteza metiloranj).

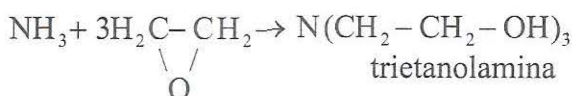
2. *Alchilarea aminelor* este o metodă de obţinere a aminelor substituite (vezi obţinerea aminelor). În industrie se foloseşte reacţia de alchilare cu oxid de etenă a unui colorant cu grupă amină primară. În cazul anilinei au loc reacţiile de mai jos.





Prin aceste reacţii creşte solubilitatea coloranţilor cu grupe amino în scopul măririi puterii de fixare a coloranţilor pe fibra textilă. Produsele obţinute fac parte din categoria agenţilor de dispersie.

În mod asemănător decurge şi reacţia amoniacului cu oxid de etenă.



Reacţiile de alchilare cu oxid de etenă sunt reacţii de formare a noi legături azot-carbon.

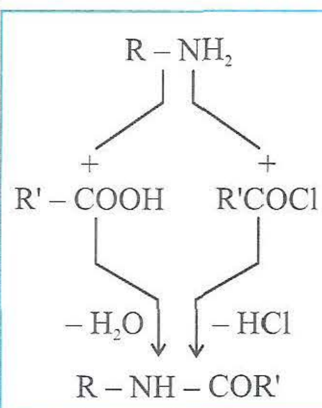
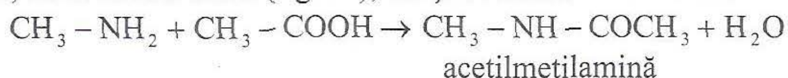
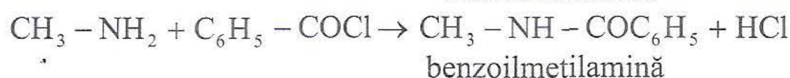


Fig. 41. Forma generală a reacţiilor de acilare a aminelor

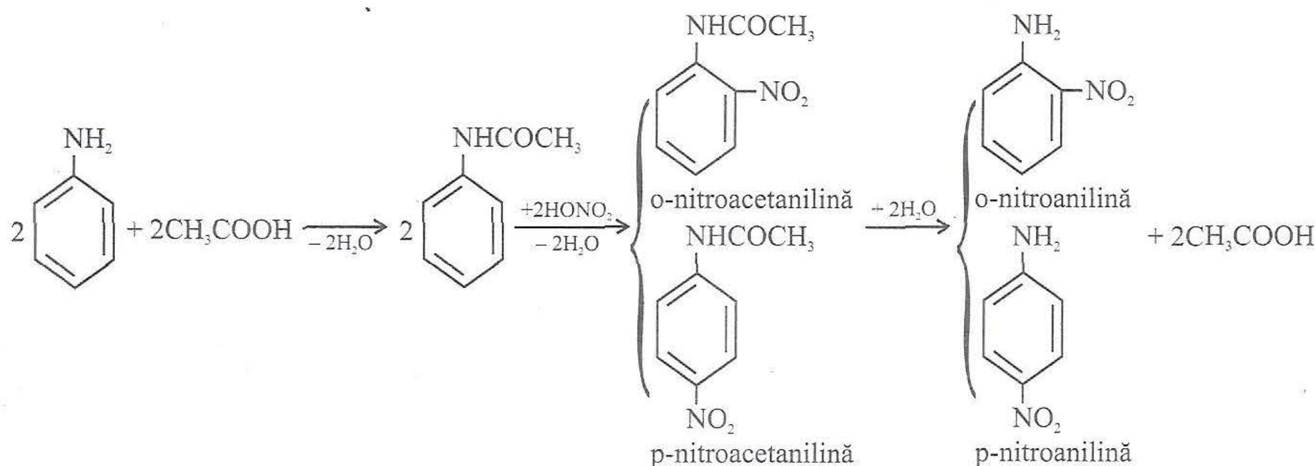
3. *Acilarea aminelor* constă în introducerea unui radical acil (R–CO–) în molecula unei amine. Radicalul acil poate proveni atât de la acizi carboxilici, de la cloruri acide (fig. 41), cât şi de la anhidride acide.





Acilarea aminelor este o reacţie de substituţie a hidrogenului de la atomul de azot. De aceea pot fi acilate numai aminele primare şi cele secundare.

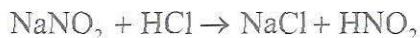
Reacţia de acilare este folosită în sintezele organice pentru protejarea grupei amino, faţă de unii agenţi care ar putea afecta această grupă (ex. agenţi oxidanţi, HNO_3, halogeni etc.). De exemplu nitrarea anilinei are loc conform reacţiilor:



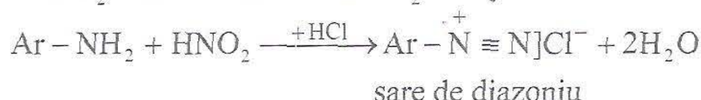
Activitate independentă

Obține acidul p-aminobenzoic (vitamina H), folosind ca materie primă organică doar CH_4 și substanțe anorganice.

4. *Reacția de diazotare* este reacția aminelor primare aromatice cu acidul azotos. Reacția decurge cel mai adesea cu $NaNO_2$ și un acid tare (HCl, H_2SO_4 etc.), deoarece HNO_2 este acid instabil; se obțin săruri de diazoniu.



$$NaNO_2 + HCl \rightarrow NaCl + HNO_2$$



$$Ar-NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{+HCl} Ar-\overset{+}{N} \equiv N]Cl^- + 2H_2O$$

sare de diazoniu

Activitate experimentală – Reacția de diazotare a anilinei și sinteza unui colorant azoic

Completează în caiet tabelul următor, după efectuarea experimentelor.

Denumire experiment	Materiale necesare	Mod de lucru	Reacții chimice
I. Diazotarea anilinei	Anilină, soluție concentrată HCl, azotit de sodiu, vas cu gheață și apă, balon 100 mL, termometru.	Pune în balon 3 g anilină, 25 mL H_2O și 7 mL HCl. Răcește soluția obținută sub 5°C prin așezarea balonului într-un vas cu gheață și apă. Adaugă în picătură o soluție din 2 g $NaNO_2$ și 4mL H_2O. După adăugare, de fiecare dată, agită balonul astfel încât temperatura să nu depășească 5°C. Sfârșitul reacției se poate determina prin folosirea unei hârtii iodamidonate, care se colorează în albastru sau brun în prezența HNO_2 liber (nereacționat). Notează ecuațiile reacțiilor chimice.	
II. Sinteza metiloranjului	Dimetilanilină, acid sulfanilic, hidroxid de sodiu, azotit de sodiu, acid clorhidric, balon de 100 mL, vas cu gheață.	Pune într-un balon 5 g acid sulfanilic și 12,5 mL soluție concentrată de NaOH. După dizolvare adaugă 2 g $NaNO_2$ în 25 mL H_2O. Răcește amestecul, după care toarnă în acesta 3 g dimetil-anilină dizolvată în 25 mL HCl concentrat. Se adaugă NaOH până la precipitarea colorantului. Lasă în repaus câteva ore, după care filtrează precipitatul. Tratează o parte din precipitat cu soluție HCl. Ce observi? Scrie ecuațiile reacțiilor chimice.	

Interpretarea observațiilor

I. Prin reacția anilinei cu soluție concentrată de HCl, se obține o soluție limpede de sare.

$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5-\overset{+}{N}H_3]Cl^-$$

clorhidrat de anilină

Diazotarea are loc la temperatură scăzută, în urma adăugării azotitului de sodiu.

$$C_6H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^- + NaNO_2 + HCl \rightarrow C_6H_5-N\equiv\overset{+}{N}]Cl^- + 2H_2O + NaCl$$

clorură de benzendiazoniu

Sărurile de diazoniu sunt solubile în apă, stabile mai ales la temperaturi scăzute (mai mici de 5°C). Pot reacționa cu diverse substanțe, fiind intermediari importanți în sinteze organice.

$$C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- \xrightarrow[H^+]{+HOH} C_6H_5-OH + N_2 + HCl \quad \text{(fenol)}$$

$$C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- \xrightarrow{+KI} C_6H_5-I + N_2 + KCl \quad \text{(iodobenzen)}$$

$$C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- \xrightarrow{+CuCN} C_6H_5-CN + N_2 + CuCl \quad \text{(benzonitril)}$$

Formulă	Denumire
$R-NH_2$	amină
$R-CONH_2$	amidă
$(R-CO)_2NH$	imidă
$R-\overset{+}{N}\equiv N$	diazo-derivați
$R-N=N-R'$	azo-derivați
$R-N=O$	nitrozo-derivați

Fig. 42. Grupe funcționale cu azot

Cea mai importantă proprietate, cu aplicații practice deosebite, este *reacția de cuplare a sărurilor de diazoniu cu amine sau cu fenoli.*

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + C_6H_5-NH_2 \xrightarrow[-HCl]{H^+} C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$$

(pH = 2 ÷ 6) p-aminoazobenzen (galben de anilină)

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + C_6H_5-OH \xrightarrow[-HCl]{HO^-} C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH$$

(pH = 8 ÷ 9) p-hidroxiazobenzen

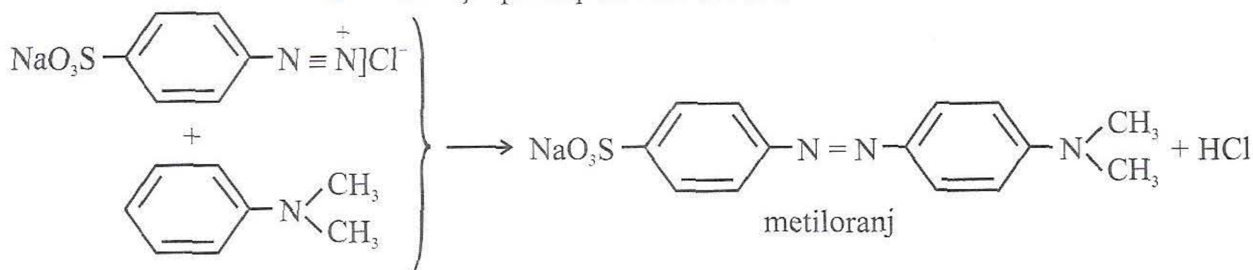
Substanțele obținute în urma reacției de cuplare conțin gruparea azo (–N=N–), grupare cromoforă, generatoare de culoare și se numesc *coloranți azoici*.

II. *Metiloranjul* este un indicator folosit adesea în laboratorul de chimie. Face parte din categoria coloranților azoici și se poate sintetiza din acid sulfanilic diazotat și dimetilanilină.

Să ne amintim!

• Un colorant trebuie să conțină în structura sa câte o grupare:
– cromoforă;
– auxocromă;
– solubilizantă.

Reacția principală care are loc:



În mediu bazic sau neutru, metiloranjul are culoarea galben-portocaliu, iar în mediu acid se colorează în roșu (fig. 43).

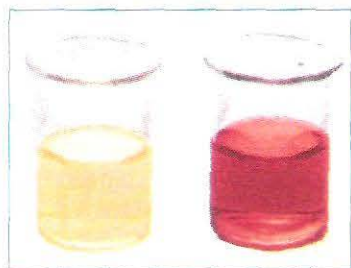


Fig. 43. Metiloranjul este un indicator

• ***Utilizările aminelor***

Aminele alifatice ca și cele aromatice se folosesc pentru sinteze organice, pentru fabricarea medicamentelor (adrenalină, novocaină etc.), ca acceleratori în vulcanizare etc. În plus aminele aromatice sunt foarte mult utilizate în sinteza coloranților azoici.

SUMAR

• Aminele se clasifică în amine primare, secundare sau terțiare, după gradul de substituire al azotului în molecula amoniacului.

• Anilina se obține industrial prin reducerea nitrobenzenului cu Fe și HCl.

• Alchilarea amoniacului cu derivați halogenați este o metodă de obținere a amestecurilor de amine alifatice sau aromatice, mono-, di- sau trisubstituite.

• Alchilarea aminelor cu oxid de etenă stă la baza obținerii agenților de dispersie folosiți în procesul de colorare a fibrelor textile.

• Bazicitatea aminelor este redusă și este determinată de prezența perechii de electroni neparticipanți la atomul de azot al grupei amină și de natura radicalului hidrocarbonat.

• Diazotarea aminelor este o etapă importantă în sinteza coloranților azoici.

• Colorantul azoic se obține în urma unei reacții de cuplare dintre o sare de diazoniu și o amină sau un fenol.

• Schema obținerii și reacțiilor chimice ale aminelor este prezentată în Anexa 3 de la pag. 125.



Fig. 44. Aminele sunt utilizate la fabricarea unor medicamente

Sugestii de proiecte

• Fără îndoială că cea mai importantă utilizare a aminelor o reprezintă obținerea coloranților, care la rândul lor sunt utilizați la fabricarea multor produse necesare vieții oamenilor. Consultă materiale de specialitate și accesează internet-ul pentru a te informa care sunt domeniile industriale în care sunt folosiți coloranții azoici.

Exerciţii şi probleme aplicative

***1. Scrie cuvântul din paranteză, care completează corect fiecare dintre afirmaţiile de mai jos.**

a. O amină ... poate fi o amină mixtă (primară / secundară).

b. Din categoria aminelor ... face parte terţbutilamina (primare / terţiare).

c. În principal se formează legături ... la dizolvarea aminelor în apă (de hidrogen / van der Waals).

d. Densitatea ... a electronilor pe atomul de azot al grupei amino, creşte bazicitatea compusului (mică/mare).

e. O amină ... are bazicitate mai mică decât amoniacul (aromatică / alifatică).

***2. Răspunde următoarelor cerinţe:**

- Ce produs se obţine în cantitate maximă în reacţia NH_3 cu CH_3Cl în exces?
- Sintetizează în două moduri etilmetilamina.
- Scrie reacţiile de acilare posibile ale anilinei, folosind trei reactanţi diferiţi.
- Aşază în sensul creşterii bazicităţii: dimetilfenilamina, anilina, fenilamina, dimetilamina, metilamina.
- Sintetizează p-hidroxi-azobenzenul pornind de la CH_4.

***3. Scrie succesiunea de reacţii corespunzătoare următoarelor transformări:**

a. $CH_4 \longrightarrow$ etilmetilamină

b. $CH_4 \longrightarrow$ p-fenilendiamină

c. $CH_4 \longrightarrow$ benzonitril (fenilcian)

d. $CH_2 = CH_2 \longrightarrow$ acetilanilină

***4. Prin reducerea nitrobenzenului cu randament de 60% se obţin 100 L anilină ($\rho = 1{,}15\ g/cm^3$).**

a. Ce masă de nitrobenzen de puritate 97% este necesară?

b. Calculează masa de fier de puritate 75% necesară reacţiei cu acid clorhidric, pentru obţinerea hidrogenului folosit la reducere.

***5. Completează în caiet tabelul cu structurile corespunzătoare, implicate în reacţiile de cuplare.**

Sare de diazoniu	Componentă de cuplare	Colorant azoic
$HO_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^-$		$HO_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_3(COOH)-OH$ Galben acid cromatabil
$Cl^-[N\equiv\overset{+}{N}-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^-$	$C_6H_4(NH_2)_2$ (NH_2, NH_2)	Brun Bismark
		$HO_3S-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6-OH$ (HO) Oranj II

***6. Un amestec de p-fenilendiamină şi neopentilamină se află în raport molar de 1 : 4.**

a. Care este procentul de azot al amestecului de amine?

b. Calculează volumul soluţiei de HCl 0,8 M necesar neutralizării a 91,2 g amestec.

c. Ce cantitate de azotit de sodiu este necesară diazotării aminei aromatice?

TEST DE EVALUARE

*1. Alege varianta care completează corect fiecare dintre afirmațiile de mai jos.

– O amină mixtă poate fi:
a. secbutilamina; b. metilamina; c. etilmetilamina; d. etilfenilamina.

– Reducerea nitroderivaților aromatici poate avea loc în prezență de:
a. $Zn + H_2O$; b. $Fe + HCl$; c. Ni; d. $Fe + H_2O$.

– Cel mai mic punct de fierbere îl are:
a. anilina; b. clorura de metilamoniu; c. metilamina; d. dimetilamina.

– Transpoziția *sulfatului acid de anilină la acid sulfanilic are loc prin intermediul:*
a. anilinei; b. acidului fenilsulfamic; c. sulfatului de anilină; d. amoniacului.

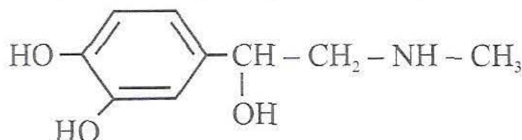
– Sărurile de diazoniu sunt substanțe stabile:
a. la rece; b. la cald; c. în mediu neutru; d. în mediu bazic.

2 p

*2. Se consideră p-fenilendiamina:

a. Compară bazicitatea acestui compus cu a anilinei. **0,5 p**
b. Scrie obținerea p-fenilendiaminei din benzen. **1,5 p**
c. Care este reacția de diazotare a compusului dat? **1 p**
d. Sinteza colorantului azoic obținut din sarea de diazoniu a p-fenilendiaminei cu fenolul. **1 p**

*3. Adrenalina (epinefrina) a fost primul hormon izolat în stare pură, cristalină. Este un neurotransmițător ce mobilizează corpul în situații de pericol sau plăcere și are structura de mai jos.



a. Precizează natura grupărilor funcționale conținute. **0,5 p**
b. Scrie structura compusului ce rezultă la tratarea adrenalinei cu clorură de acetil. **1 p**
c. Care este structura unei amine terțiare izomere cu compusul considerat? **0,5 p**
d. Indică 2 reacții diferite de obținere a grupei amino secundare în adrenalină. **1 p**
e. Ce masă de adrenalină conține 0,28 g azot? **0,5 p**

Notă: Se acordă 1 p din oficiu
Timp de lucru: 50 min.

II.4. *COMPUŞI CARBONILICI

• ***Definiţie şi formulă generală***

Compuşii carbonilici sunt substanţe organice care conţin o grupare



De gruparea carbonil se poate lega un radical alchil (R) şi un atom de hidrogen sau se pot lega doi radicali alchil, identici sau diferiţi. Din acest punct de vedere compuşii carbonilici se clasifică în:

A. Aldehide: $R-CH=O$ (R, H legaţi de C = O)   B. Cetone: $R-CO-R'$ (R, R' legaţi de C = O)

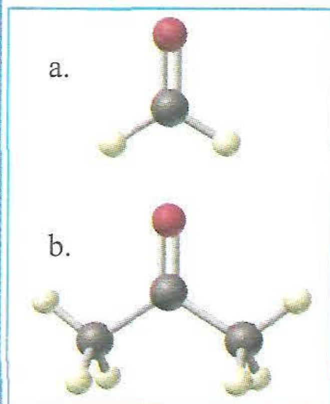


Fig. 45. Modele structurale ale compuşilor carbonilici a - formaldehida; b - acetona

• ***Denumire***

A. *Denumirea ştiinţifică* a aldehidelor se face adăugând sufixul „al" la numele hidrocarburii cu acelaşi număr de atomi de carbon; în cazul în care hidrocarbura este aromatică, la numele acesteia se adaugă sufixul „carbaldehidă".

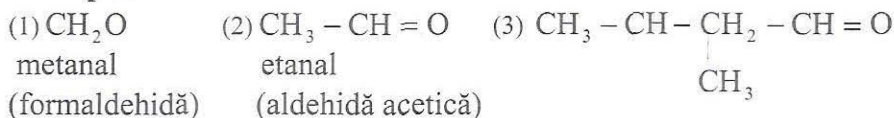
Denumirea uzuală foloseşte apelativul „aldehidă" plus numele acidului pe care aceasta îl formează prin oxidare.

B. *Denumirea cetonelor* implică denumirea hidrocarburii corespunzătoare plus sufixul „onă", indicând dacă este cazul indicele de poziţie al grupării carbonil. Adesea cetonele se denumesc prin indicarea radicalilor care se leagă de gruparea carbonil, plus cuvântul „cetonă".

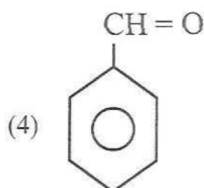
Ştiaţi că ...

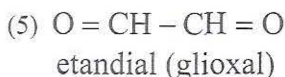
– denumirea de *aldehidă* provine din lat. „alcohol dehidrogendus", iar *cetonă* de la acetonă?

Exemple:

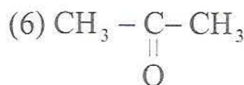


3-metil-butanal
(aldehidă β-metil-butirică)



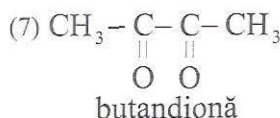


etandial (glioxal)



benzencarbaldehidă
(aldehidă benzoică)

propanonă
(acetonă)



butandionă

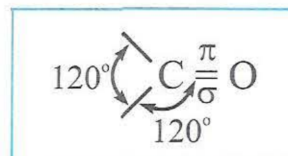


Fig. 46. Geometria grupei carbonil

• ***Structură şi izomeri***

Gruparea carbonil conţine o legătură dublă polară datorită prezenţei oxigenului, iar geometria ei este prezentată în fig. 46. Atomul de oxigen are o electronegativitate foarte mare şi astfel are loc deplasarea parţială a electronilor către acesta, cu polarizarea sistemului (fig. 47).

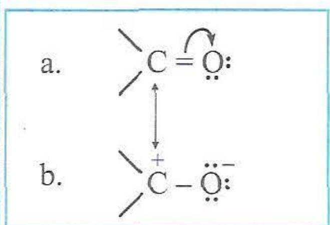


Fig. 47. Deplasarea electronilor în grupa carbonil (a, b – structuri limită)

Aldehidele şi cetonele cu radicali alifatici saturaţi au gradul de nesaturare 1. Acestea sunt izomeri de funcţiune cu alcoolii aciclici nesaturaţi şi cu *cei saturaţi ciclici; prezintă şi izomerie de catenă.*

Exemplu: C_3H_6O are următorii izomeri:

$CH_3 - CH_2 - CH = O$
propanal (aldehidă propionică)

$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$
propanonă (acetonă)

$CH_2 = CH - \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$
propenal (alcool alilic)

$H_2C - CH - OH$, CH_2 (ciclu)
ciclopropanol

• ***Metode de obţinere***

Compuşii carbonilici se pot obţine atât prin metode oxidative, metode hidrolitice, cât şi prin metode specifice folosite în industrie.

Ştiaţi că ...

– multe substanţe odorante naturale conţin grupări carbonilice cum ar fi: vanilina, aldehida cinamică, camforul etc.?

– hormonii sexuali, progesteronul şi respectiv testosteronul sunt două cetone cu diferenţe structurale foarte mici, dar cu activitate biologică extrem de diferită?

Activitate independentă

Scrie reacţiile corespunzătoare următoarelor transformări:

a. oxidarea energică a 3-metil-2 pentenei;

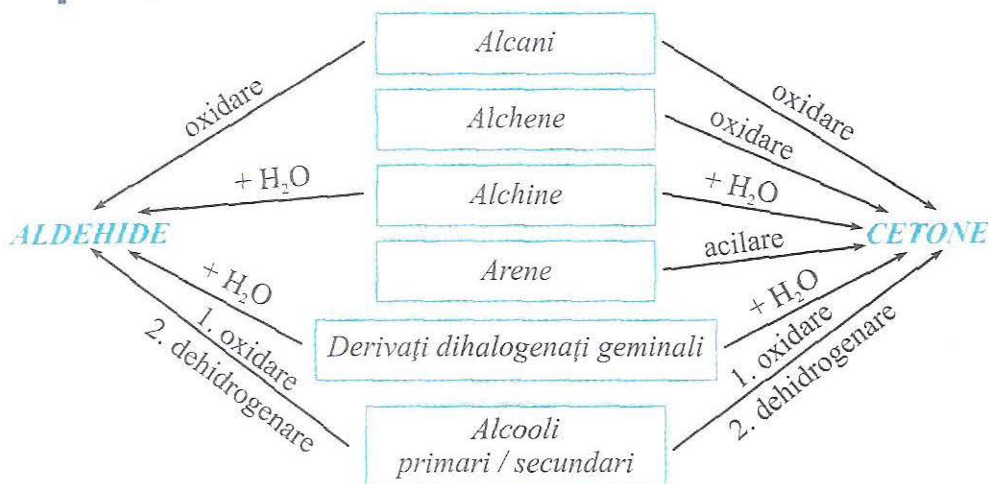
b. oxidarea blândă a izomerilor alcooli cu structură liniară corespunzători formulei $C_4H_{10}O$;

c. hidroliza clorurii de benziliden;

d. adiţia apei la propină;

e. acilarea benzenului cu clorură de benzoil.

Schema următoare prezintă principalele tipuri de reacţii prin care se pot obţine compuşii carbonilici, studiate la clasele de compuşi organici corespunzători.



• ***Proprietăţi fizice***

Cu excepţia formaldehidei, care este un gaz, restul aldehidelor şi toate cetonele sunt fie lichide (termenii inferiori), fie solide (termenii superiori).

Primii termeni ai seriilor (metanal, etanal şi acetonă) *sunt solubili în apă în orice proporţie.*

Soluţia de formaldehidă, de concentraţie aproximativ 40%, este cunoscută sub numele de *formol*. Solubilitatea aldehidelor şi cetonelor în apă scade pe măsură ce creşte masa moleculară (ex. C_6H_5CHO este solubilă în proporţie de 3%). Cetonele sunt buni solvenţi.

Punctele de fierbere şi punctele de topire cresc în seria aldehidelor şi cetonelor cu creşterea numărului de atomi de carbon (fig. 48), însă sunt mai scăzute faţă de ale alcoolilor corespunzători. Între moleculele de compuşi carbonilici se stabilesc *legături dipol-dipol* (fig. 49).

Formaldehida are miros puternic, sufocant, neplăcut. Acetaldehida în soluţie diluată are miros slab de mere verzi, însă concentrată are miros neplăcut. Benzaldehida şi alte aldehide aromatice au miros de migdale amare.

Substanţa	P.f. (°C)
CH_2O	–19
CH_3CHO	20,8
CH_3CH_2CHO	48
C_6H_5CHO	179,5
CH_3COCH_3	56,2
$C_6H_5COCH_3$	202,3

Fig. 48. Punctele de fierbere ale unor compuşi carbonilici

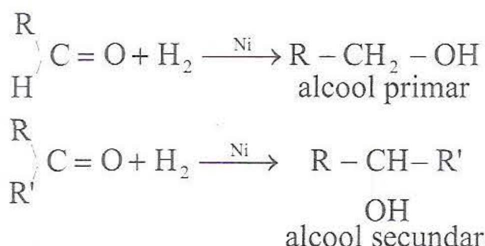
• *Proprietăţi chimice*

Compuşii carbonilici au reactivitate chimică mare.

Reactivitatea este mai mare la aldehide decât la cetone şi scade în ambele serii, pe măsură ce creşte numărul atomilor de carbon. Tipurile de reacţii ale compuşilor carbonilici sunt prezentate în fig. 50.

1. *Reacţia de adiţie la compuşii carbonilici poate decurge cu o multitudine de reactanţi.

a. *Adiţia hidrogenului* la aldehide şi cetone este *o reacţie de reducere* şi are loc cu obţinere de alcooli. Prin hidrogenarea unei aldehide se obţine un alcool primar, iar prin hidrogenarea unei cetone, un alcool secundar.



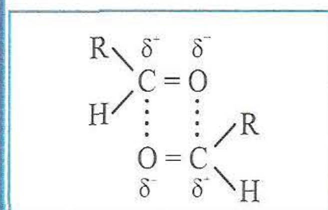


Fig. 49. Legăturile intermoleculare în compuşii carbonilici

Activitate independentă

Scrie ecuaţiile reacţiilor de reducere ale următorilor compuşi carbonilici: a. propanal; b. acetofenonă; c. aldehidă izobutirică; d. ciclohexanonă.

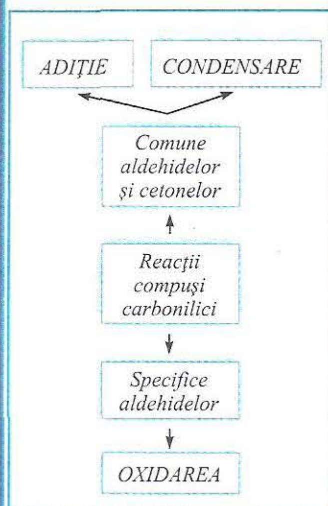
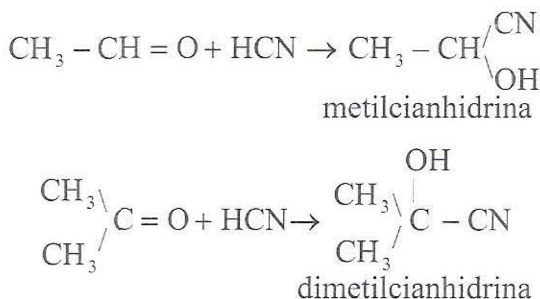


Fig. 50. Clasificarea reacţiilor compuşilor carbonilici

b. *Adiţia acidului cianhidric* la compuşii carbonilici are ca produşi de reacţie cianhidrinele (nitrilii α-hidroxiacizilor).



Prin hidroliza cianhidrinelor se pot obţine α-hidroxiacizii corespunzători.

Activitate independentă

Sintetizează de la CH_4, ca singură substanţă organică, acidul lactic (acid α-hidroxi-propanoic).

2. *Reacţia de condensare

Reacţia de condensare se defineşte în general ca procesul de formare de noi legături între două molecule reactante identice sau diferite. În sens restrâns cu semnificaţie mai mult practică, condensarea este reacţia care decurge cu eliminare de apă între molecule de compuşi organici.

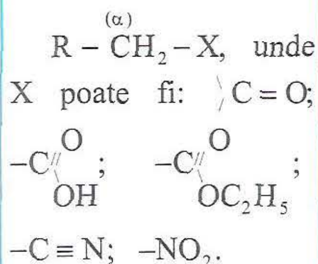


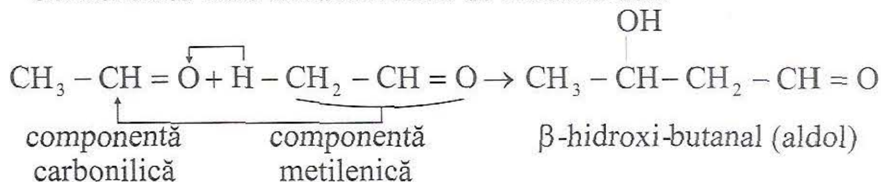
Fig. 51. Formula generală a compuşilor ce pot condensa cu aldehide şi cetone

Condensarea compuşilor carbonilici poate decurge sub formă de adiţie sau de substituţie. Reacţia are loc atât între compuşii carbonilici, cât şi cu un număr foarte mare de alţi compuşi (fig. 51).

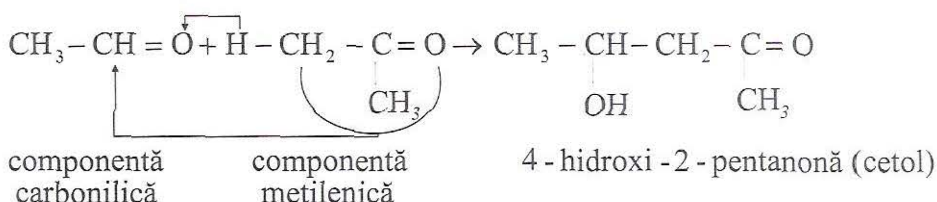
În continuare ne vom referi numai la condensările compuşilor carbonilici între ei (a) şi condensarea compuşilor carbonilici cu fenolul (b).

a. *Condensarea aldolică* decurge ca o adiţie a unui compus carbonilic prin hidrogenul din poziţia α a grupei carbonil – *componentă metilenică,* la grupa carbonil a celuilalt reprezentant – *componentă carbonilică.* Astfel rolul celor două molecule reactante este diferit, chiar dacă acestea pot fi uneori identice.

• Condensarea între două molecule de acetaldehidă:



• Condensarea acetaldehidei cu acetonă:



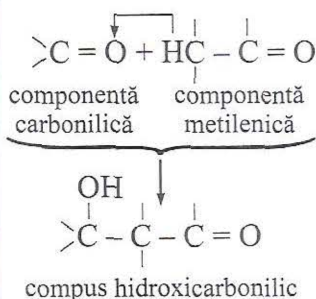
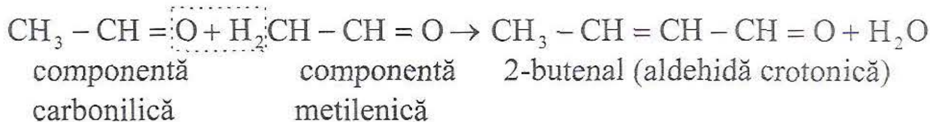
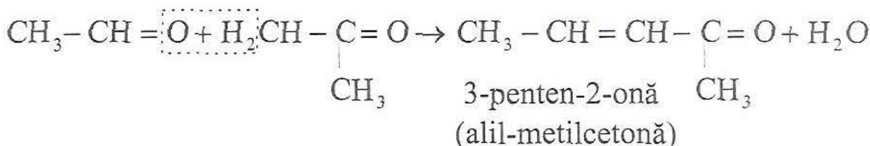


Fig. 52. Forma generală a reacţiei de condensare aldolică

Condensarea crotonică are loc între două molecule de compus carbonilic prin eliminarea apei, rolul celor două componente fiind acelaşi ca în condensarea aldolică. De fapt în reacţie se obţine ca intermediar un aldol (cetol) care ulterior se deshidratează şi formează aldehide sau cetone nesaturate. Condensarea între două molecule de acetaldehidă decurge potrivit reacţiei:



• Condensarea crotonică între acetaldehidă şi acetonă:



Activitate independentă

Scrie reacţiile de condensare posibile între acetonă şi aldehidă propionică şi denumeşte produşii rezultaţi. De precizat că pot avea loc condensări şi între molecule identice, astfel încât teoretic se obţin în această situaţie 8 substanţe diferite, numărul maxim de produşi.

$CH_2=O$
formaldehida

$C_6H_5-CH=O$
benzaldehida

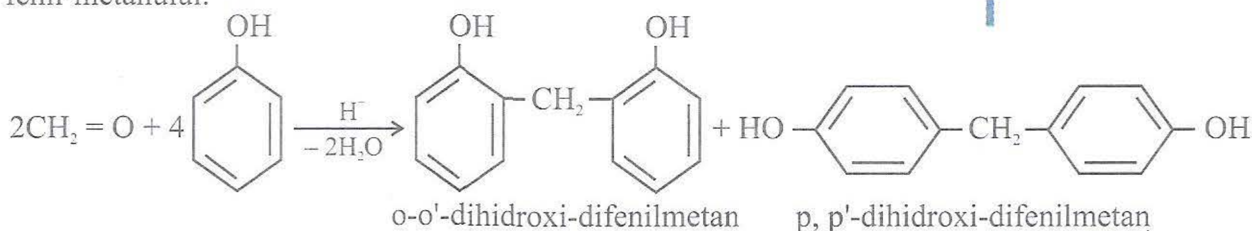
$CH_3-C(CH_3)_2-CH=O$
α, α'-dimetil-propanal

Fig. 53. Compuşi carbonilici care nu pot fi componente metilenice

Unii compuşi carbonilici nu pot funcţiona drept componente metilenice, deoarece nu există hidrogen în poziţia vecină grupei carbonil (fig. 53).

b. *Condensarea aldehidei formice cu fenolul* este o reacţie mult folosită în industrie, produsele macromoleculare obţinute fiind cunoscute sub numele de *răşini fenolformaldehidice* (fenoplaste sau bachelite). Macromoleculele acestor compuşi iau naştere în urma unor *reacţii de policondensare*, diferite de macromolecule rezultate la polimerizare (ex. polistiren, polietilenă).

Condensarea în mediu acid (ex. H_2SO_4, proporţie mică) a formaldehidei cu fenolul are loc cu obţinerea, într-o primă etapă, a unor derivaţi ai hidroxi-fenil-metanului.



Prin policondensarea în continuare a acestor produse în poziţiile orto sau para libere (poziţii activate) se obţine *novolacul* (fig.54), răşină cu *macromolecule* filiforme, solubilă în diverşi solvenţi, fuzibilă, care nu se întăreşte la încălzire. Soluţiile de novolac sunt folosite în practică sub formă de lacuri şi vopsele pentru protejarea suprafeţelor diverselor materiale.

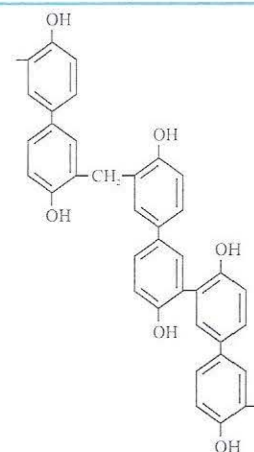
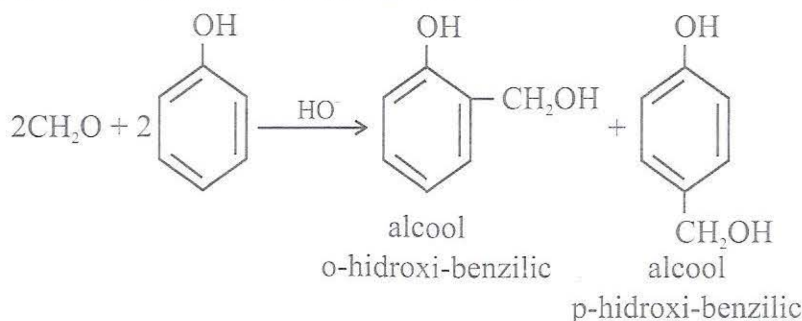


Fig. 54. Structura novolacului

În procedeele de *condensare în mediu bazic* (ex. NaOH), formaldehida şi fenolul se transformă în alcooli hidroxi-benzilici.



Compuşii rezultaţi policondensează extrem de rapid, formând succesiv mai multe produse, care reprezintă stadii în desfăşurarea procesului de policondensare (rezol, rezitol şi rezită). Procesul este controlat de temperatură, iar produsul final este *bachelita C* (rezita) (fig. 55).

Structura ramificată este factorul care explică insolubilitatea, termorigiditatea, rezistenţa mecanică şi chimică mare a bachelitelor. Se pot obţine sub formă de pulberi care pot fi prelucrate ca atare sau amestecate cu alte materiale. Prin turnare în matriţe se obţin obiecte folosite în electrotehnică, materiale sanitare, jucării, materiale laminate, „pulberi de presare" etc.

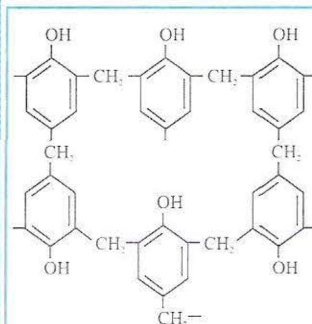


Fig. 55. Structura bachelitei

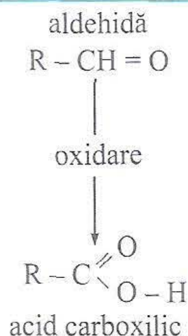


Fig. 56. Forma generală a reacției de oxidare a aldehidelor

3. *Oxidarea aldehidelor

Reacția de oxidare a aldehidelor este caracteristică acestor compuși, fiind o modalitate de recunoaștere a acestora față de cetone. De aceea aldehidele au *caracter reducător*. Oxidarea aldehidelor se poate realiza cu reactanți diferiți, însă în toate situațiile se obțin acizii corespunzători.

Oxidarea cu agenți oxidanți, cei mai cunoscuți fiind amestecurile oxidante ($KMnO_4 + H^+$, $K_2Cr_2O_7 + H^+$ etc.), sărurile complexe ale metalelor tranziționale (ex. reactiv Tollens – $[Ag(NH_3)_2]OH$) și chiar oxigenul din aer.

Activitate experimentală – Oxidarea aldehidelor

Completează în caiet tabelul, după efectuarea experimentelor.

Denumire, experiment	Materiale necesare	Mod de lucru	Reacția chimică
a. Oxidarea aldehidelor cu amestecuri oxidante	Soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$, soluție CH_3CHO, eprubete	Pune 1 mL soluție CH_3CHO peste soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$. Scrie observațiile și reacțiile chimice.	$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + CH_3CH=O \rightarrow ...$
b. Oxidarea aldehidelor cu reactiv Tollens	Soluții de $AgNO_3$, NH_3, NaOH, CH_3CHO, eprubete	Prepară mai întâi reactivul Tollens. Pune 2 mL soluție de NaOH peste 1 mL soluție de $AgNO_3$. Peste precipitatul format adaugă soluție NH_3, în picătură, până la dizolvare. Adaugă câteva picături reactiv Tollens peste 2 mL soluție CH_3CHO. Scrie observațiile și reacțiile chimice.	$AgNO_3 + NaOH + NH_3 \rightarrow ...$ $CH_3CH=O + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow ... + ... + ...$
c. Oxidarea aldehidelor cu oxigenul din aer	C_6H_5CHO, sticlă de ceas	Lasă pe o sticlă de ceas, câteva ore, o cantitate mică de benzaldehidă. Scrie observațiile și ecuația reacției chimice.	$C_6H_5-CH=O + O_2 \rightarrow ...$

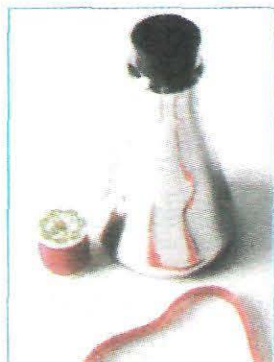
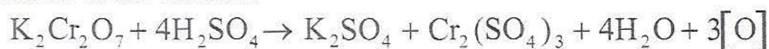


Fig. 57. Formarea oglinzii de argint

Interpretarea observațiilor

a. Oxidarea acetaldehidei cu amestec oxidant decurge cu schimbarea culorii de la portocaliu la verde și cu apariția mirosului de oțet, caracteristic acidului acetic format.



$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3[O]$$

portocaliu verde



$$CH_3CH=O + [O] \rightarrow CH_3COOH$$

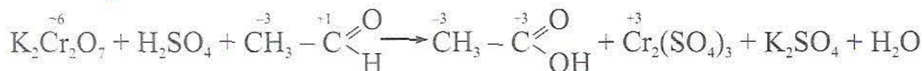
acetaldehidă acid acetic

Reacția de oxidare poate fi egalată prin metoda redox.

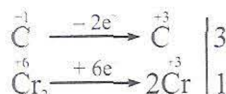
Numerele de oxidare ale atomilor de C se determină astfel:

– „–1" pentru fiecare legătură C–H;

– „0" pentru legăturile C–C;



$$K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + H_2SO_4 + \overset{-3}{C}H_3 - \overset{+1}{C}\begin{smallmatrix}=O\\ -H\end{smallmatrix} \rightarrow \overset{-3}{C}H_3 - \overset{+3}{C}\begin{smallmatrix}=O\\ -OH\end{smallmatrix} + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$



$$\overset{+1}{C} \xrightarrow{-2e^-} \overset{+3}{C} \quad | 3$$
$$\overset{+6}{Cr_2} \xrightarrow{+6e^-} 2\overset{+3}{Cr} \quad | 1$$

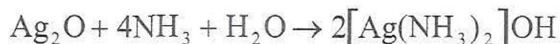


Rezultă: $3CH_3CHO + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3-COOH + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$

b. Reactivul Tollens sau hidroxidul diaminoargintic se obţine astfel:

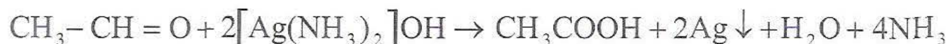


$$AgNO_3 + NaOH \rightarrow [AgOH] + NaNO_3;\ 2[AgOH] \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O;$$



$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

Oxidarea acetaldehidei cu reactiv Tollens are loc cu depunerea argintului pe pereţii eprubetei, aceasta fiind o metodă de recunoaştere a aldehidelor, cunoscută în practică sub numele de „reacţia oglinzii de argint".

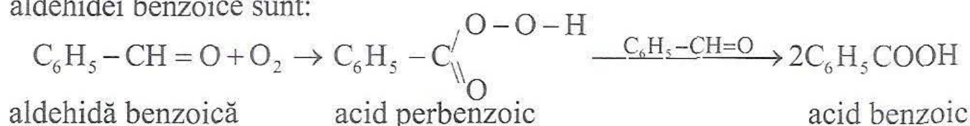


$$CH_3-CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3COOH + 2Ag\downarrow + H_2O + 4NH_3$$



Fig. 58. Aldehida benzoică se foloseşte la obţinerea esenţelor sintetice

c. Oxidarea aldehidelor cu O_2 din aer, denumită şi *autooxidare*, are loc prin intermediul unui compus numit *peracid*. Reacţiile care au loc la oxidarea aldehidei benzoice sunt:



$$C_6H_5-CH=O + O_2 \rightarrow C_6H_5-C(=O)-O-O-H \xrightarrow{C_6H_5-CH=O} 2C_6H_5COOH$$

aldehidă benzoică — acid perbenzoic — acid benzoic

Aldehida benzoică se transformă în timp, în prezenţa O_2 din aer, în cristale de acid benzoic.

Activitate independentă

Scrie reacţiile de oxidare ale izobutanalului folosind agenţii oxidanţi învăţaţi.

• **Utilizările compuşilor carbonilici*

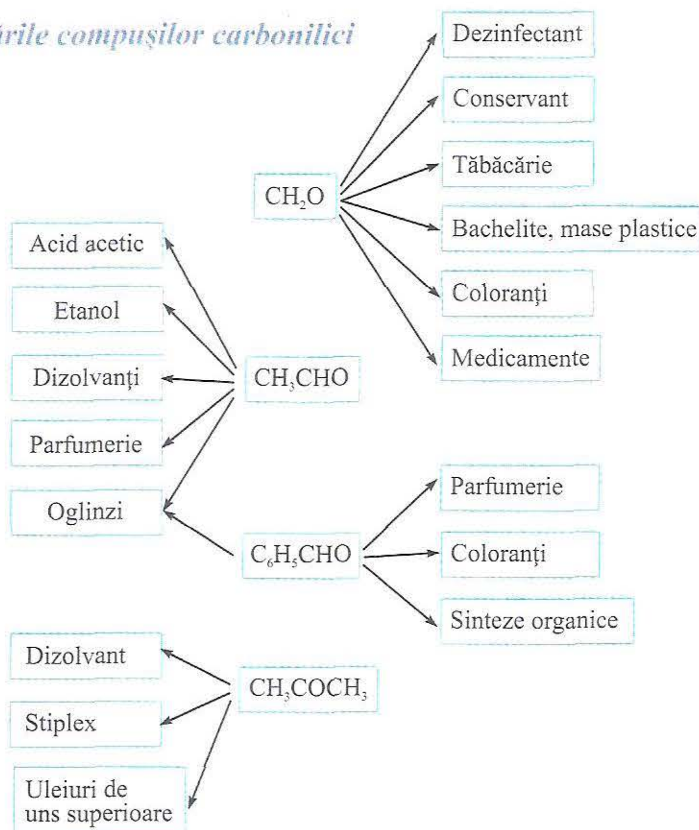




Fig. 59. Bachelitele sunt compuşi de bază ai maselor plastice

*Exemple de probleme rezolvate

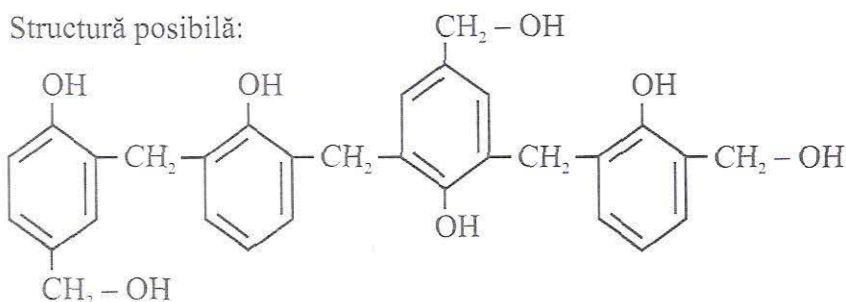
1. *Determină masa moleculară a compusului obținut în urma condensării formaldehidei cu fenolul în raport molar 3 : 2, dacă substanța rezultată conține 4 resturi de fenol. Propune o structură posibilă a produsului rezultat.*

Răspuns:

Dacă produsul obținut are 4 resturi de fenol, înseamnă că vor exista 6 molecule CH_2O reactante. Cele 4 resturi de fenol se vor lega prin punți „CH_2–", deci se vor elimina 3 molecule de apă; celelalte molecule de CH_2O se vor fixa sub formă de grupe hidroximetilen în orto sau para.

$$\mu_{produs} = 6\mu_{CH_2O} + 4\mu_{C_6H_5-OH} - 3\mu_{H_2O} = 6\cdot30 + 4\cdot94 - 3\cdot18 = 502 g/mol$$

Structură posibilă:



2. Un amestec format din aldehidă acetică și o cetonă saturată, aflate în raport molar de 3 : 1, cântărește 20,4 g. Acest amestec prin tratare cu reactiv Tollens formează 64,8 g Ag.

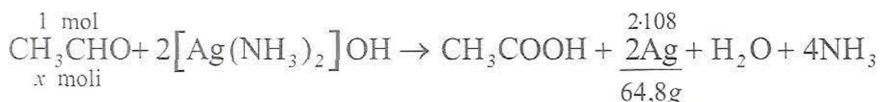
Află:

a. natura cetonei;

b. compoziția procentuală a amestecului de compuși carbonilici.

Răspuns:

a. Din amestecul celor două substanțe, numai aldehida reacționează cu reactivul Tollens.



$$\underset{x\ \text{moli}}{\overset{1\ \text{mol}}{CH_3CHO}} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3COOH + \underset{64{,}8g}{\overset{2\cdot108}{2Ag}} + H_2O + 4NH_3$$

$$x = \frac{64{,}8}{2\cdot108} = 0{,}3 \text{moli } CH_3CHO$$

Rezultă că în amestec sunt 0,1 moli cetonă.

Formula cetonei: $C_nH_{2n}O$.

Masa amestecului este suma maselor celor doi compuși carbonilici:

$$0{,}1\cdot(14n + 16) + 0{,}3\cdot44 = 20{,}4$$

$$1{,}4n + 1{,}6 + 13{,}2 = 20{,}4 \Rightarrow n = 4;\quad C_4H_8O - \text{butanonă}$$

SUMAR

• În aldehide gruparea $\rangle C = O$ se leagă de un atom de H şi un radical, pe când în cetone de gruparea carbonil se leagă doi radicali hidrocarbonaţi.

• Compuşii carbonilici se obţin prin oxidarea alcanilor, alchenelor, alcadienelor, alchinelor, alcoolilor, dar şi prin reacţia apei cu derivaţi dihalogenaţi geminali sau cu alchine.

• Numai CH_2O este gaz, restul compuşilor carbonilici sunt lichizi şi solizi.

• Reacţia caracteristică este cea de adiţie cu diverse substanţe, dar cele mai importante sunt cu H_2 şi HCN.

• Reacţia de condensare determină formarea de noi legături între molecule de compuşi organici şi este o reacţie pe care o dau compuşii carbonilici între ei, dar şi alte substanţe.

• Condensarea aldolică decurge ca o adiţie, iar condensarea crotonică are loc teoretic cu eliminarea apei între compuşii carbonilici.

• În mediu acid şi respectiv bazic, formaldehida condensează cu fenolul. Se obţin compuşi macromoleculari de tip policondensate cu structuri filiforme sau ramificate numite răşini fenolformaldehidice.

• Prin oxidarea aldehidelor pe diverse căi (cu amestecuri oxidante, reactiv Tollens şi cu O_2 din aer) se obţin acizi.

• Schema metodelor de obţinere şi a reacţiilor chimice ale aldehidelor şi cetonelor este prezentată în Anexa 5 de la pag. 126.

Sugestii de proiecte

• Răşinile bachelitice sunt materiale cu proprietăţi deosebite, cu multe utilizări în practică. Consultă materiale de specialitate şi alcătuieşte un proiect în care să menţionezi care sunt cele mai importante produse obţinute din bachelite, caracteristicile acestora, dar şi domeniile în care sunt utilizate.

• Poţi obţine în laboratorul de chimie novolac şi bachelită. Consultă o carte despre lucrările practice din chimia organică şi cu sprijinul profesorului de chimie, obţine aceste materiale.



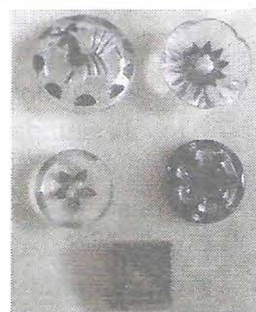


Fig. 60. Produse din bachelită

Exerciţii şi probleme aplicative

***1. Citeşte cu atenţie textul lecţiei şi răspunde următoarelor cerinţe:**
- Compară reactivitatea unei aldehide cu cea a unei alchene.
- Explică solubilitatea compuşilor carbonilici în apă.
- Descrie procesul de adiţie al diverşilor reactanţi la grupa carbonil.
- Propune cât mai multe metode de obţinere ale acetonei.
- Care sunt cele mai importante utilizări ale formaldehidei?

***2. Care este diferenţa dintre:**

a. structura unei aldehide şi structura unei cetone?
b. reactivitatea unei aldehide şi cea a unei cetone?
c. natura legăturilor intermoleculare la alcooli şi respectiv la aldehide?
d. condensarea aldolică şi condensarea crotonică?
e. structura şi proprietăţile novolacului şi respectiv bachelitei?
f. oxidarea unei aldehide cu reactiv Tollens şi respectiv cu O_2 din aer.

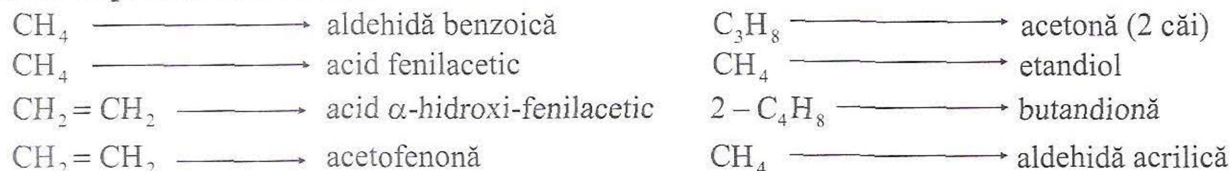
***3. Alege varianta corectă:**

– Legătura dintre C şi O în gruparea carbonilică este:
a. covalentă dublă, polară; b. covalentă dublă, nepolară.
– Denumirea ştiinţifică a aldehidei benzoice este:
a. fenilformaldehidă; b. benzencarbaldehidă.
– Punctul de fierbere mai mic îl are:
a. propanalul; b. propanolul.
– Alcool secundar se obţine prin hidrogenarea:
a. aldehidei izobutirice; b. butanonei.
– Nu poate fi componentă metilenică în condensarea aldolică:
a. 2,2-dimetil-propanal; b. 2-metil-propanal.
– Are proprietăţi termorigide:
a. novolacul; b. bachelita.

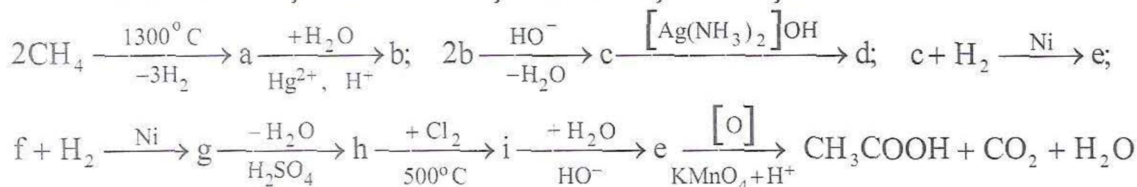
***4. Scrie şi denumeşte izomerii substanţelor cu formula:**

a. $C_5H_{10}O$; b. C_5H_8O.

***5. Care este succesiunea reacţiilor de transformare a materiilor prime, ca singure substanţe organice, în produsele indicate?**



***6. Identifică substanţele de la a ... i şi scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.**



***7. În industrie aldehida benzoică se obține prin hidroliza clorurii de benziliden, obținută la rândul ei din toluen.**

a. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice de obținere ale benzaldehidei, pornind de la toluen.

b. Dacă se obțin 0,220 kg aldehidă benzoică, ce volum de clor în exces cu 10%, s-a consumat în una dintre reacții, dacă randamentul hidrolizei este de 80%?

c. Ce volum de O_2 la 2 atm și 127°C este necesar pentru oxidarea aldehidei benzoice obținute în acest proces?

***8. Aldehida cinamică ($C_6H_5 - CH = CH - CH = O$) este un lichid gălbui (p.f. 252°C), fiind componentul parfumat din uleiul de scorțișoară.**

a. Denumește IUPAC aldehida cinamică.

b. Calculează compoziția prin raport de masă și în procente a acestui compus.

c. Considerând că aldehida cinamică se obține din CH_4, ca singură substanță organică, ce cantitate rezultă din $1 m^3$ CH_4, dacă randamentul global al reacțiilor este 75%?

d. Calculează volumul de H_2 consumat pentru hidrogenarea totală a jumătate din cantitatea de aldehidă cinamică obținută.

e. Volumul soluției de $KMnO_4$ 26,33% (ρ= 1,12 g/cm^3) în mediu acid, necesar oxidării restului de aldehidă cinamică.

***9. Cetona saturată cu 18,604% O condensează cu aldehida acetică, iar produsul rezultat este oxidat cu reactiv Tollens; se obțin 2,16 g Ag.**

a. Identifică formula moleculară a cetonei și scrie izomerii.

b. Scrie ecuațiile reacțiilor de:

– condensare crotonică a cetonei ramificate cu aldehida acetică;

– oxidarea cu reactiv Tollens a produsului de condensare.

c. Ce cantitate de soluție 0,3 M $AgNO_3$ este necesară preparării reactivului Tollens, dacă acesta se ia în exces cu 20%?

***10. Completează în caiet tabelul de mai jos.**

Structura substanței	Denumire	Natura grupelor funcționale	Surse de obținere
$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_3$			
	3-ol-butanal		
(ciclohexanonă: inel de 6 atomi) = O			
	alcool p-hidroxibenzilic		

TEST DE EVALUARE

***1.** Alege varianta corectă pentru fiecare dintre afirmațiile de mai jos.

– Compușii carbonilici se obțin prin hidroliza compușilor:
a. monohalogenați saturați; b. dihalogenați geminali.

– Între moleculele de compuși carbonilici vecine se stabilesc în special legături:
a. de hidrogen; b. dipol-dipol.

– Reacția compușilor carbonilici cu H_2 este o reacție de:
a. reducere; b. hidrogenare.

– Bachelitele sunt compuși de policondensare cu structură:
a. filiformă; b. ramificată.

– Oxidarea aldehidelor nesaturate cu obținerea acizilor corespunzători, se realizează cu:
a. reactiv Tollens; b. amestec oxidant.

– În condensarea crotonică poate fi componentă metilenică:
a. izobutanalul; b. propanona. **1 p**

***2.** Aldehida formică și acetona sunt printre cei mai importanți reprezentanți ai compușilor carbonilici. Pentru cei doi compuși organici:

a. scrie structurile și denumește-i IUPAC; **0,5 p**
b. prezintă o reacție chimică care nu le este comună; **0,5 p**
c. explică solubilitatea lor în apă; **0,5 p**
d. găsește procentul de C al unui amestec format din cei doi componenți în raport molar 4 : 1; **2 p**
e. enumeră cel puțin două utilizări ale acestora. **0,5 p**

***3.** Ciclohexanona este materie importantă în obținerea fibrelor sintetice de tip relon.

a. Scrie ecuațiile reacțiilor de obținere ale ciclohexanonei prin hidrogenarea fenolului și respectiv oxidarea ciclohexanului. **2 p**
b. Ce structură are produsul obținut prin condensarea aldolică a ciclohexanonei cu formaldehida în raport molar 1 : 2? **1 p**
c. Ce cantitate dintr-un izomer de funcțiune cu structură ciclică al ciclohexanonei reacționează cu reactivul Tollens obținut din 17 mL soluție 0,1 M $AgNO_3$? **1 p**

Notă: Se acordă 1 p. din oficiu.
Timp de lucru: 50 min.

II.5. COMPUŞI CARBOXILICI

• Recapitularea noţiunilor anterioare

Clasa acizilor carboxilici a fost studiată anul anterior prin reprezentantul lor cel mai important – acidul etanoic (acid acetic).

Recapitulează noţiunile de mai jos şi apoi rezolvă activitatea independentă propusă:

– definiţia, denumirea şi clasificarea acizilor carboxilici;

– metodele de obţinere ale acizilor carboxilici (fig. 62);

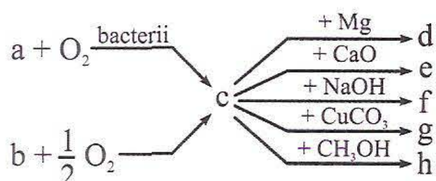
– proprietăţile acidului acetic, mai ales reacţiile cu metale, oxizi metalici, baze, săruri, alcooli;

– caracteristicile şi reprezentanţii acizilor graşi.

Activitate independentă

a. Scrie şi denumeşte izomerii aciclici pentru formula $C_4H_6O_2$, stabilind relaţia de izomerie.

b. Acidul monocarboxilic c formează o sare ce conţine 64,67% Ag. Identifică substanţele a ... h şi scrie ecuaţiile reacţiilor chimice din schema de mai jos.



c. Jumătate dintr-o cantitate de dioleopalmitină se hidrogenează cu 67,2 L gaz aflat la 15 atm. şi 53°C. Află cantitatea de produs solid obţinut în prezenţă de NaOH la hidroliza cantităţii de gliceridă nehidrogenată.

În continuare vor fi prezentate proprietăţile fizico-chimice ale reprezentanţilor acizilor carboxilici.

• Proprietăţi fizice

Termenii inferiori ai seriei acizilor carboxilici sunt lichizi, iar cei superiori sunt solizi (de la C_{12} în sus). Acizii aromatici şi cei dicarboxilici sunt solizi.

Din fig. 63 se observă că în seria acizilor carboxilici:

– are loc o creştere regulată a *punctelor de fierbere*;

– *punctele de topire* ale termenilor cu număr par de atomi de C sunt mai mari decât ale omologilor superiori, cu număr impar de atomi de C.

Densitatea acizilor carboxilici scade cu creşterea numărului de atomi de C.

Termenii inferiori ai seriei sunt *solubili în apă* în orice proporţie (ex. HCOOH, CH_3COOH, CH_3CH_2COOH); însă pe măsură ce creşte radicalul hidrocarbonat, solubilitatea scade. Începând cu acidul C_{12}, aceştia sunt practic insolubili în apă. Termenii mijlocii alifatici ca şi cei aromatici se dizolvă parţial în apă.

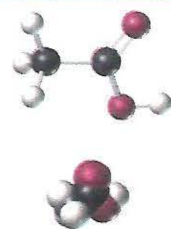


Fig. 61. Model structural al acidului acetic

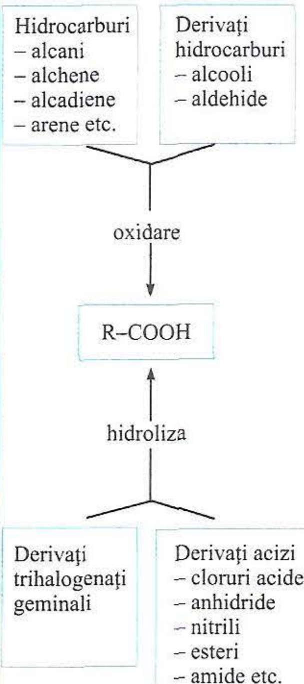


Fig. 62. Obţinerea acizilor carboxilici

Acid carboxilic	p.t. (°C)	p.f. (°C)
HCOOH	8,4	100,5
CH_3COOH	16,6	118,2
C_2H_5COOH	–22	141,1
C_3H_7COOH	–7,9	163,5
C_4H_9COOH	–34,5	186,3
$C_5H_{11}COOH$	– 3,9	205,8
$C_9H_{19}COOH$	31,3	255,6

Fig. 63. Valorile punctelor de fierbere şi punctelor de topire ale unor acizi

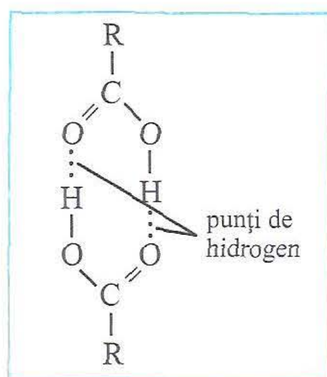


Fig. 64. Formarea dimerilor între moleculele de acizi carboxilici

Solubilitatea în apă şi punctele de fierbere destul de mari ale acizilor carboxilici, pot fi explicate de prezenţa legăturilor de hidrogen. Acestea se pot forma atât între moleculele de apă şi grupele carboxil, cât şi între grupele carboxil. În cea de-a doua situaţie iau naştere asociaţii de molecule de tip *dimeri.*

• *Proprietăţi chimice*

Reacţiile chimice ale acizilor carboxilici se clasifică conform schemei de fig. 65.

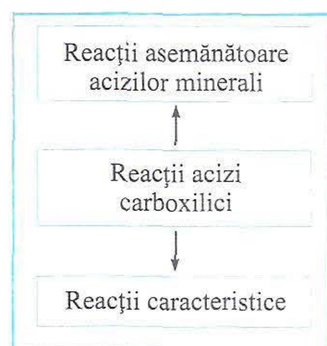
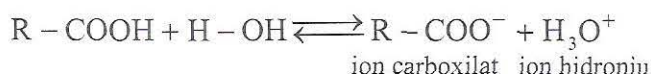


Fig. 65. Clasificarea reacţiilor acizilor carboxilici

I. Reacţii asemănătoare acizilor minerali

**Ionizarea în soluţie apoasă. Caracter acid*

Compuşii carboxilici ionizează la dizolvarea în apă, conform procesului:



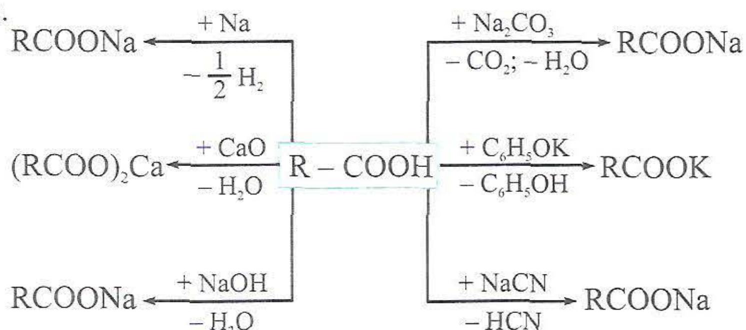
$$R-COOH + H-OH \rightleftarrows \underset{\text{ion carboxilat}}{R-COO^-} + \underset{\text{ion hidroniu}}{H_3O^+}$$

Echilibrul este deplasat spre stânga, ceea ce înseamnă că acizii carboxilici au caracter acid slab. Acizii minerali precum: H_2SO_4, HCl, HNO_3 etc. sunt mai tari decât acizii organici. Există însă şi acizi precum: H_2CO_3, H_2S, H_2SO_3 etc., mult mai slabi decât acizii carboxilici.

În seria acizilor monocarboxilici alifatici tăria acestora scade cu creşterea numărului de atomi de C. În general acizii aromatici (ex. acidul benzoic) sunt mai tari decât termenii alifatici (fig. 66).

Datorită caracterului lor slab acid, compuşii carboxilici au proprietăţi caracteristice:

– conduc curentul electric în soluţie apoasă;
– colorează slab indicatorii (ex. metiloranj, turnesol);
– reacţionează cu metale, oxizi metalici, baze;
– dezlocuie acizi mai slabi din sărurile acestora (H_2CO_3, C_6H_5-OH, HCN etc.).



Acid	$K_a \cdot 10^5$
HCOOH	17,72
CH_3COOH	1,75
C_2H_5COOH	1,33
C_3H_7COOH	1,50
C_4H_9COOH	1,38
C_6H_5COOH	6,3

Fig. 66. Constante de aciditate ale unor compuşi carboxilici

Activitate independentă

Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice din schemă folosind ca reprezentant acidul metanoic.

II. Reacţii caracteristice

1. *Reacţia de esterificare*

Esterii se obţin prin eliminarea apei între o moleculă de acid şi una de alcool în mediu acid (vezi „Alcooli“).

$$R-C\begin{matrix}//O\\ \backslash O-H\end{matrix} + R'-OH \rightleftharpoons R-C\begin{matrix}//O\\ \backslash O-R'\end{matrix} + HOH$$

ester

Esterii sunt substanţe lichide sau solide, cu miros plăcut, caracteristic. Se folosesc în cosmetică, la obţinerea parfumurilor şi în industria alimentară, la obţinerea băuturilor răcoritoare etc.

2. **Reacţia cu amoniacul*

Acizii carboxilici reacţionează cu amoniacul, care este o bază slabă.

$$R-COOH + NH_3 \rightarrow R-COO^-NH_4^+$$

carboxilat de amoniu

Sărurile de amoniu obţinute pot elimina apa în funcţie de condiţiile de lucru:

$$\underset{\text{nitril}}{R-CN} \xleftarrow[-2H_2O]{P_2O_5} R-COO^-NH_4^+ \xrightarrow[-H_2O]{t^oC} \underset{\text{amidă}}{R-CONH_2}$$



Fig. 67. Băuturile răcoritoare conţin esteri sintetici

Activitate independentă

Scrie ecuaţia reacţiei acidului benzoic cu amoniacul şi reacţiile de descompunere posibile ale benzoatului de amoniu format.

3. **Reacţia cu pentaclorura de fosfor*

Această reacţie stă la baza obţinerii clorurilor acide.

$$R-COOH + PCl_5 \rightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

clorură acidă

Clorurile acide sunt compuşi organici mult utilizaţi în sintezele organice.

Activitate independentă

Scrie reacţia de obţinere a clorurii de benzoil, dar şi reacţiile acesteia cu:

a. benzenul; b. etilamina; c. fenoxidul de sodiu.

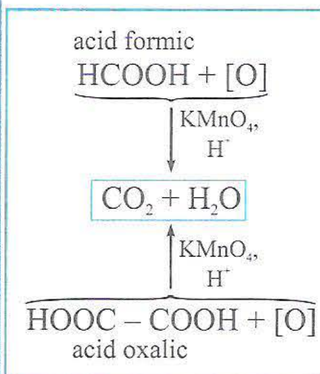


Fig. 68. Datorită caracterului reducător, unii acizi se descompun

• ***Utilizările compuşilor carboxilici***

Acidul formic are caracter reducător (fig. 68); este utilizat în tăbă- cărie la decalcifierea pieilor şi în industria textilă ca mordant.

Acidul acetic are foarte multe întrebuinţări: industria alimentară – condiment, industria textilă – mordant, medicamente, mase plastice, fibre artificiale etc.

Acidul benzoic ca şi sarea sa de sodiu,e folosesc ca dezinfectanţi, în conservarea alimentelor şi în farmacie.

Acidul oxalic (etandioic) are şi el caracter reducător. Este o substanţă toxică folosită în vopsirea textilelor şi ca decolorant. Sarea de calciu a acestui acid este un precipitat alb şi este folosită în analize chimice.

*DERIVAŢI FUNCŢIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

În cadrul acestei clase sunt incluse acele substanţe organice, care prin hidroliză generează acidul organic de la care provin.

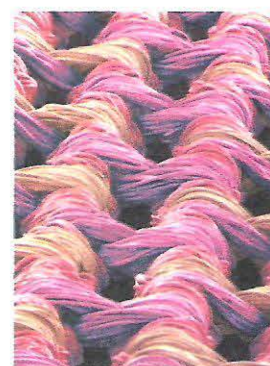


Fig. 69. Fixarea culorilor pe firele textile se face cu ajutorul mordanţilor

Se obţin prin transformarea grupei carboxil, în prezenţa altor substanţe (ex. $R-OH, NH_3, PCl_5$ etc.), într-o nouă grupă funcţională.

Tabelul următor prezintă clasele de derivaţi ai acizilor carboxilici, formulele generale, dar şi reacţiile de hidroliză corespunzătoare.

Derivat de acid carboxilic	Formulă generală	Exemple	Reacţia de hidroliză
1. Esteri	$R-C(=O)-O-R'$	$CH_3COOC_6H_5$ acetat de fenil	$R-COOR' + HOH \rightleftarrows R-COOH + R'-OH$ (în mediu acid sau mediu bazic)
2. Halogenuri acide	$R-C(=O)-X$	CH_3COCl clorură de acetil	$RCOX + HOH \rightarrow RCOOH + HX$
3. Anhidride acide	$(R-CO)_2O$	$(C_6H_5-CO)_2O$ anhidridă benzoică	$(R-CO)_2O + HOH \rightarrow 2RCOOH$
4. Amide	$R-C(=O)-NH_2$	$CH_3CH_2CONH_2$ propanamidă	$RCONH_2 + HOH \rightarrow RCOOH + NH_3$ (în mediu acid sau mediu bazic, la cald)
5. Nitrili	$R-C\equiv N$	$CH_3-CH(CH_3)-CN$ izobutirnitril	$R-CN + 2HOH \rightarrow RCOOH + NH_3$ (în mediu acid sau mediu bazic)

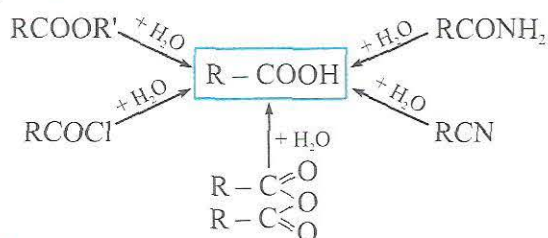
Derivaţii acizilor carboxilici sunt compuşi importanţi folosiţi în sintezele organice. Mulţi dintre aceştia au fost întâlniţi în studiul multor clase de substanţe organice – hidrocarburi sau compuşi funcţionali.

SUMAR

• Acizii carboxilici sunt lichizi sau solizi, cu puncte de fierbere şi de topire foarte mari; solubilitatea în apă scade cu creşterea catenei.

• Reacţiile compuşilor carboxilici sunt asemănătoare acizilor minerali (ex. ionizarea în apă, reacţia cu metale, oxizi metalici, baze, săruri), dar şi reacţii caracteristice (ex. esterificare, reacţia cu NH_3, cu PCl_5).

• Potrivit schemei, derivaţii acizilor carboxilici în reacţie cu apa formează acizii de la care provin.



Sugestii de proiecte

• O parte din acizii carboxilici şi derivaţii acestora sunt folosiţi în industria alimentară şi au primit numele generic de „aditivi". Consultă pe internet materiale referitoare la aditivi şi scrie un referat despre impactul acestora asupra sănătăţii oamenilor.

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Asociază reactanţilor din coloana A, literele corespunzătoare produşilor de reacţie din coloana B.

A	B
1. $C_6H_5COOH + NaHSO_4$	a. etanamidă + acid etanoic
2. $(HOOC)_2 + [O]\ (KMnO_4 + H^+)$	b. oxalat de Ca + HCl;
3. $HOOC-COOH + CaCl_2$	c. nu reacţionează
4. $(CH_3CO)_2O + NH_3$	d. formiat de K;
5. $C_6H_5OCOC_6H_5 + NaOH$	e. $CO_2 + H_2O$;
	f. benzoat de Na + fenoxid de Na

2. Scrie ecuaţiile reacţilor chimice, care sunt metode de obţinere ale acizilor carboxilici consideraţi:

– reacţia CO cu NaOH (la 200°C şi 15 atm), cu obţinerea formiatului de Na; *acidul formic* este apoi dezlocuit în reacţia cu H_2SO_4;
– autooxidarea propanalului cu obţinere de *acid propanoic*;
– oxidarea energică a alcoolului izobutilic; se obţine *acid izobutiric*;
– oxidarea toluenului în prezenţa amestecului ($KMnO_4$+ H_2SO_4);
– hidroliza acrilonitrilului cu obţinere de *acid acrilic*;
– odixarea p-xilenului cu O_2 din aer, în prezenţa naftenatului de Co, cu obţinerea de *acid tereftalic*.

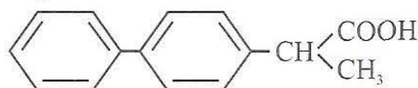
3. Sărurile de Ca şi sărurile de Na ale acidului propionic sunt adăugate în brânzeturi sau paste făinoase, pentru stoparea formării mucegaiului.

*a. Scrie succesiunea de reacţii prin care, pornind de la CH_4 ca singură substanţă organică, să obţii propionat de Na, utilizând şi o reacţie de condensare.

b. Ce cantitate de ester se obţine cu $\eta = 70\%$, prin reacţia a 200 g soluţie acid propionic 60% cu soluţie de metanol?

c. Scrie reacţiile esterului de la punctul b cu H_2O (în mediu acid şi în mediu bazic), respectiv cu NH_3.

4. Compusul cu formula de mai jos este folosit ca medicament analgezic şi antiinflamator.



a. Scrie reacţiile compusului considerat cu PCl_5; NH_3; $Ba(OH)_2$.

b. Care este procentul de metal conţinut în sarea cu Ag a compusului dat?

***5. Următorul tabel se referă la derivaţii funcţionali ai acidului ftalic şi prezintă principalele utilizări ale acestora. Completează tabelul în caiet.**

Nr. crt.	Tip derivat funcţional	Formulă de structură	Denumire	Utilizări
1.	–	–	ftalat de dimetil	fibre sintetice, ambalaje
2.	Clorură acidă	–	–	sinteze organice: cetone, amine acilate, aldehide, esteri etc.
3.	–	CO O CO	–	sinteze organice: antrachinona, fenolftaleina, răşini şi plastifianţi etc.
4.	–	–	ftalamida	sinteze organice: amine primare, acid antranilic etc.
5.	Nitril	–	–	sinteze organice: amide, acizi etc.

***6. Un amestec de aldehidă formică și aldehidă acetică, în raport molar de 2 : 1, cântărește 10,4 g. Jumătate se oxidează cu soluție acidă de $KMnO_4$ 0,5 M, iar restul se oxidează cu reactiv Fehling.**

a. Află compoziția procentuală masică a amestecului de aldehide.
b. Scrie ecuațiile reacțiilor care au loc la oxidare.
c. Volumul soluției acide de $KMnO_4$ și respectiv masa de reactiv Fehling utilizate la oxidare.

TEST DE EVALUARE

1. Alege varianta corectă care să completeze corect fiecare dintre afirmațiile de mai jos.

• Denumirea IUPAC a compusului cu gruparea OH legată de nucleul benzenic este:
a. hidroxobenzen; b. benzenol; c. fenilhidroxil; d. fenol.

*• Anilina este:
a. aldehidă nesaturată; b. enol; c. amină primară; d. amină acilată.

*• Prezintă solubilitate în apă:
a. anilina; b. fenolul; c. etanalul; d.cloroetanul.

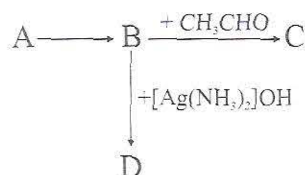
* • Prin sulfonarea anilinei, la cald, se obține:
a. acid sulfamic; b. acid sulfanilic; c. sulfat acid de anilină; d. nu are loc reacția.

• Oxidarea etanolului cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ are loc cu modificarea culorii în:
a. verde; b.galben; c. roșu; d. violet.

1 p

***2.** Substanța A ($C_6H_5CHCl_2$) formează prin hidroliză substanța B.

a. Identifică formula moleculară a substanței B. **0,5 p**
b. Scrie formulele de structură ale substanțelor A și B. **0,5 p**
c. Scrie ecuațiile reacțiilor corespunzătoare schemei de mai jos. **2 p**



d. Indică cel puțin câte o utilizare pentru substanțele B și D. **0,5 p**

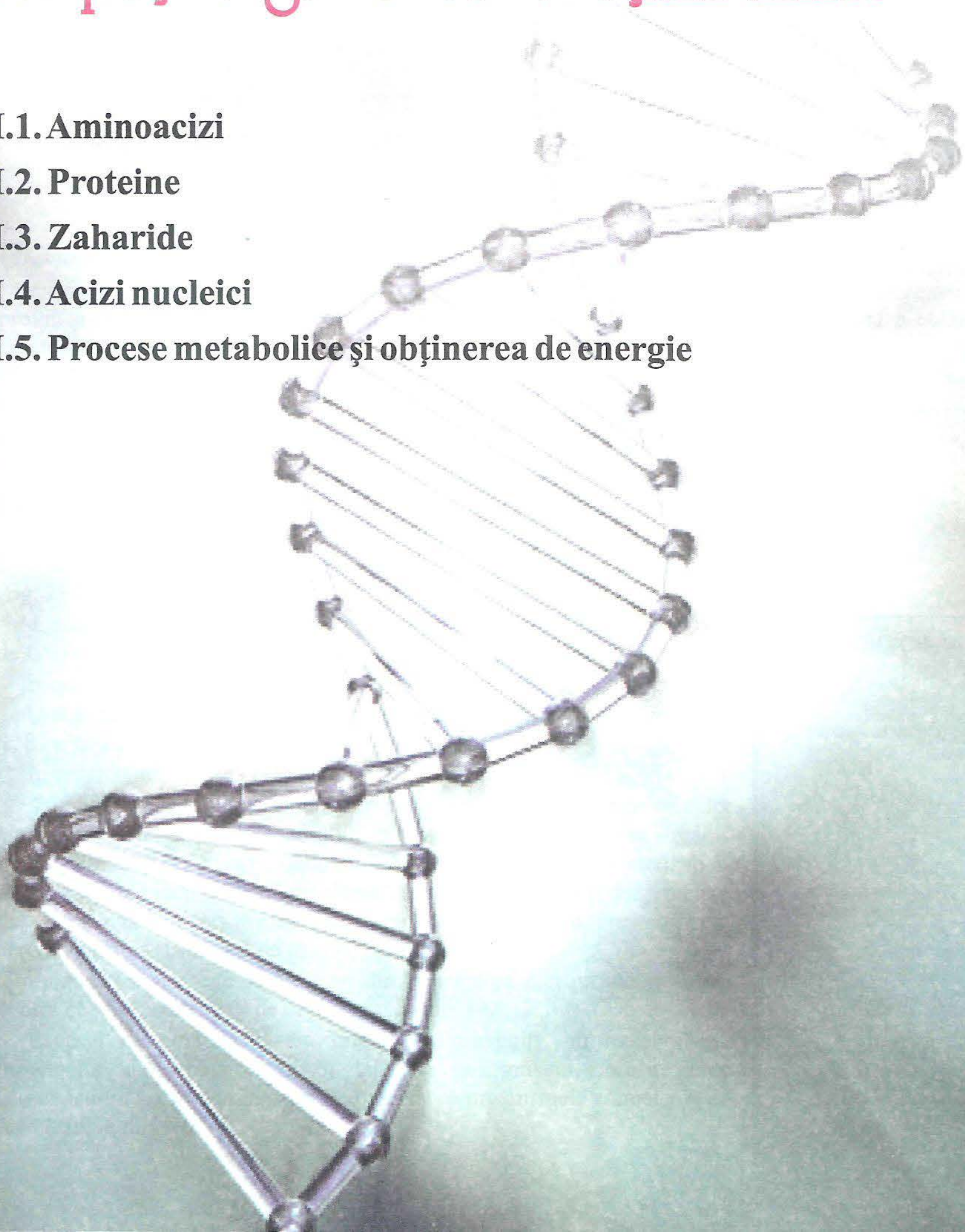
3. Acidul acetilsalicilic se obține prin esterificarea acidului salicilic.

a. Denumește IUPAC acidul salicilic. **0,25 p**
b. Scrie ecuațiile reacțiilor de obținere, respectiv de hidroliză ale acidului acetilsalicilic. **1 p**
c. Ce cantitate de aspirină se obține din 410,4 g amestec de acid salicilic și anhidridă acetică în raport molar 1 : 2, dacă randamentul reacției este 80%? **2p**
*d. Scrie în ordinea creșterii acidității substanțele:
A (acid salicilic); B (etanol); C (acid benzoic); D (fenol). **1 p**
e. Precizează o modalitate de identificare a acidului salicilic. **0,25 p**

Notă: Se acordă 1 p. din oficiu
Timp de lucru: 50 min.

Capitolul III

Compuşi organici cu funcţiuni mixte



III.1. AMINOACIZI

• *Definiție și formulă generală*

Aminoacizii sunt compuși organici cu *funcțiune mixtă*, deoarece conțin două grupări funcționale diferite. Aceștia stau la baza alcătuirii organismelor vii, fiind responsabili de apariția, dezvoltarea și menținerea vieții pe Pământ.

Aminoacizii sunt compuși organici care conțin o grupare carboxil (– COOH) și o grupare amino (–NH_2).

Formula generală a unui α-aminoacid: R – CH – COOH (cu NH_2 la CH)

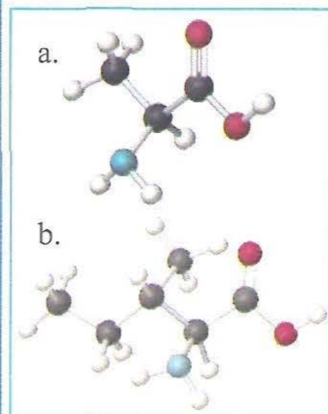
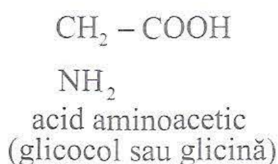


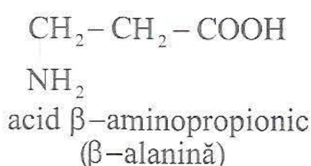
Fig. 1. Modele structurale ale aminoacizilor: a. α-alanină; b. izoleucină

• *Denumire și clasificare*

Denumirea științifică a aminoacizilor cuprinde numele acidului de la care provin și cuvântul „amino", însoțit cel mai adesea de indicele de poziție al acestei grupări. Majoritatea aminoacizilor naturali au însă denumiri uzuale.



acid aminoacetic
(glicocol sau glicină)



acid β–aminopropionic
(β–alanină)

Clasificarea aminoacizilor se face după *natura radicalului hidrocarbonat* (fig. 2) în:

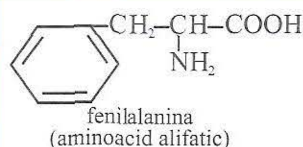
a. *alifatici*, în care gruparea amino și gruparea carboxil se leagă de atomii de C ai unei catene alifatice;

b. *aromatici* – grupările amino și carboxil se leagă de un nucleu benzenic.

O altă clasificare ține cont de *poziția grupei amino față de grupa carboxil:* α, β, γ, δ, ε ... aminoacizi.

În organismele vii se găsesc numai α-aminoacizi.

Aminoacizii naturali se obțin prin hidroliza enzimatică a proteinelor. Unii aminoacizi sunt indispensabili în creșterea și dezvoltarea organismelor animale. Acești aminoacizi numiți *esențiali*, nu sunt sintetizați de animale, ci sunt luați ca atare din plante. Aminoacizii proveniți din proteinele din hrană sunt utilizați pentru sinteza de proteine necesare creșterii, refacerii țesuturilor și sintezei de enzime și hormoni.



fenilalanina
(aminoacid alifatic)



acid antranilic
(aminoacid aromatic)

Fig. 2. Clasificarea aminoacizilor după natura radicalului R

Aminoacizii neesențiali pot lipsi din hrană, fără nici un inconvenient, pentru că pot fi sintetizați de organismele animale.

Excesul de aminoacizi din hrană sau proveniți din metabolismul proteinelor sunt transformați în zaharide sau grăsimi, folosite drept „combustibili" pentru organism. De precizat că organismele animale nu pot face rezerve de proteine.

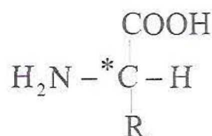


Fig. 3. Molecula unui α-aminoacid este chirală

Exemple de aminoacizi	
Esențiali	**Neesențiali**
valină lisină leucină izoleucină triptofan fenilalanină cisteină	glicocol acid asparagic acid glutamic serină alanină arginină

Fig. 4. Clasificarea aminoacizilor după rolul lor în organism

Cea mai importantă clasificare a aminoacizilor se referă la structura chimică a acestora.

Următorul tabel cuprinde cele mai importante categorii de aminoacizi naturali, clasificați în funcție de natura grupelor funcționale conținute.

Tip de aminoacid	Formula structurală	Denumire şi abreviere
• Aminoacizi monoamino-monocarboxilici	CH_2-COOH (cu NH_2 la CH_2)	acid aminoacetic (glicocol sau glicină) Gli
	$CH_3-CH-COOH$ (cu NH_2 la CH)	acid 2-aminopropanoic (α-alanină) Ala
	$CH_3-CH-CH-COOH$ (cu CH_3 și NH_2)	acid 2-amino-3 metil-butanoic (valină) Val
• Aminoacizi monoamino-dicarboxilici	$HOOC-CH_2-CH-COOH$ (cu NH_2 la CH)	acid 2-amino-butandioic (acid asparagic) Asp
	$HOOC-CH_2-CH_2-CH-COOH$ (cu NH_2 la CH)	acid 2-aminopentandioic (acid glutamic) Glu
• Aminoacizi diamino-monocarboxilici	$CH_2-(CH_2)_3-CH-COOH$ (cu NH_2 la CH_2 și NH_2 la CH)	acid 2,6-diamiano-hexanoic (lisină) Lis
• Aminoacizi cu alte grupe funcționale	$CH_2-CH-COOH$ (cu OH la CH_2 și NH_2 la CH)	acid 2-amino-3-hidroxipropanoic (serină) Ser
	$CH_2-CH-COOH$ (cu SH la CH_2 și NH_2 la CH)	acid 2-amino-3-tiopropanoic (cisteină) Cis

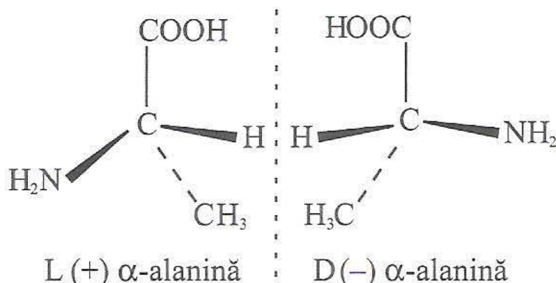
• *Izomerie*

Toți aminoacizii, cu excepția glicocolului, conțin atomi de C chiral, deci prezintă izomeri optici (enantiomeri sau antipozi optici).

Aminoacizii obținuți pe cale sintetică apar numai sub formă de amestecuri racemice (±). Acestea pot fi separate în cei doi enantiomeri numai pe cale biologică, folosind anumite bacterii care distrug unul din antipozi.

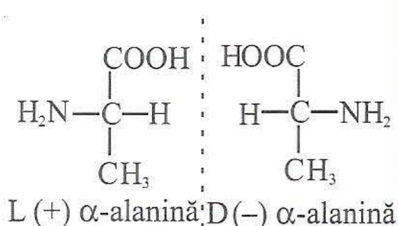
Aminoacizii naturali sunt sintetizaţi cel mai adesea sub o anumită formă. Izomerii optici ai α-alaninei pot fi reprezentaţi folosind:

a. *formule de configuraţie*



L (+) α-alanină D(–) α-alanină

b. *formule de proiecţie*



L (+) α-alanină D (–) α-alanină

Seria D	Seria L
COOH H-CH-NH₂ R	COOH H₂N-CH-H R

Fig. 5. Serii de reprezentare a structurii α-aminoacizilor

Majoritatea α-aminoacizilor naturali fac parte din seria L de reprezentare a configuraţiei acestora. În fig. 5 se observă că seria L cuprinde acele structuri configuraţionale ale α-aminoacizilor în care în gruparea „$-NH_2$" este dispusă la stânga, atunci când catena de bază este aşezată în plan vertical, cu gruparea cea mai oxidată sus. Aşa se explică de ce L(+) α-alanina roteşte planul luminii polarizate spre dreapta, iar D(–) α-alanina este levogiră. În concluzie, L şi D sunt modalităţi de reprezentare a structurii α-aminoacizilor şi nu au legătură cu sensul de rotaţie a luminii polarizate.

• *Proprietăţi fizice*

Aminoacizii sunt substanţe solide, cristaline, adesea cu gust dulceag. Majoritatea sunt solubili în apă şi sunt insolubili în solvenţi nepolari. Se topesc la temperaturi mai mari de 250°C (fig. 6), cel mai adesea cu descompunere în elemente.

Forma amino-acidului natural	P.t. (°C)
L(+) alanină	292
L(+) valină	297
Acid L(–) asparagic	251
Acid L(+) glutamic	248
L(–) serină	228
L(+) lisină	224

Fig. 6. Puncte de topire ale unor aminocizi naturali

Activitate independentă

Explică care este motivul valorii punctelor de topire ridicate şi solubilităţii aminoacizilor în apă, ţinând cont de natura grupelor funcţionale conţinute şi de proprietăţile acestora.

• *Proprietăţi chimice*

1. Reacţii caracteristice grupelor funcţionale

Aminoacizii au atât funcţiune carboxil, cât şi funcţiune amino. Din această cauză vor prezenta atât *reacţii caracteristice acizilor carboxilici*, cât şi *reacţii asemănătoare aminelor*.

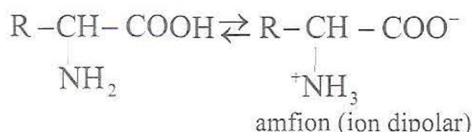
Activitate independentă

Scrie ecuaţiile reacţiilor glicinei cu următorii reactivi:
a. $NaOH$; b. CH_3OH; c. HCl; d. CH_3COOH.

2. Ionizarea în soluţie apoasă

În soluţie apoasă cele două grupări cu caracter chimic diferit îşi transferă între ele un proton (H^+).

Se stabilește astfel un echilibru mult deplasat spre dreapta.



$$R-\underset{\substack{|\\NH_2}}{CH}-COOH \rightleftarrows R-\underset{\substack{|\\{}^{+}NH_3}}{CH}-COO^-$$

amfion (ion dipolar)

Amfionii au grefate în structura lor atât o sarcină pozitivă, cât și o sarcină negativă.

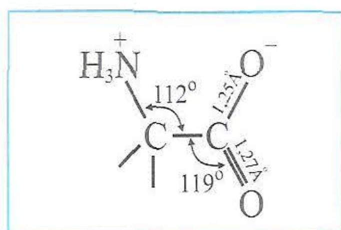


Fig. 7. Geometria amfionului glicocolului

Activitate experimentală – Caracterul amfoter al aminoacizilor

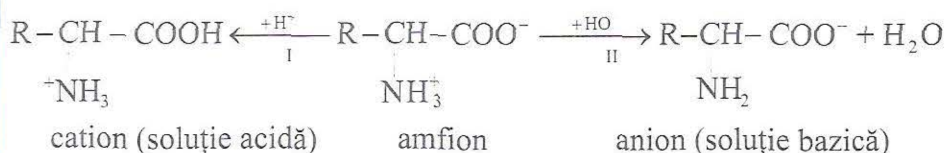
Materiale necesare: Soluția unui aminoacid, soluție NaOH, soluție HCl, turnesol, eprubete.

Mod de lucru: Pune 1-2 picături turnesol peste soluția unui aminoacid. Observă culoarea. Împarte soluția în două eprubete. Peste una din soluții adaugă în picătură soluție NaOH, iar peste cealaltă soluție de HCl.

Ce se observă?

Interpretarea observațiilor

Aminoacizii au *caracter amfoter*, reacționând atât cu acizii, când acceptă protoni (I), cât și cu bazele, când sunt capabili să cedeze protoni (II).



$$\underset{\substack{|\\{}^{+}NH_3}}{R-CH}-COOH \xleftarrow[I]{+H^+} \underset{\substack{|\\NH_3^+}}{R-CH}-COO^- \xrightarrow[II]{+HO^-} \underset{\substack{|\\NH_2}}{R-CH}-COO^- + H_2O$$

cation (soluție acidă) amfion anion (soluție bazică)

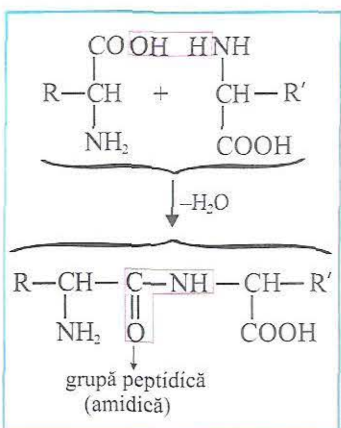


Fig. 8. Forma generală a reacției de condensare

Dacă în soluția unui aminoacid se adaugă o cantitate mică de bază, atunci aminoacidul este capabil să neutralizeze ionii hidroxid conform reacției II. Dacă se adaugă o soluție acidă, ionii de hidrogen din aceasta sunt consumați conform reacției I. Din această cauză pH-ul soluției de aminoacid nu se modifică. Pe această proprietate se bazează folosirea aminoacizilor ca *soluții tampon*, în analiza chimică.

3. Reacția de condensare

Prin eliminarea apei între molecule identice sau diferite de aminoacizi au loc reacții de condensare, cu formarea unor combinații cu *grupări peptidice* (amidice) (fig. 9). Procesul stă la baza sintezei naturale a *peptidelor*, respectiv *proteinelor* și reprezintă cea mai importantă reacție a aminoacizilor.

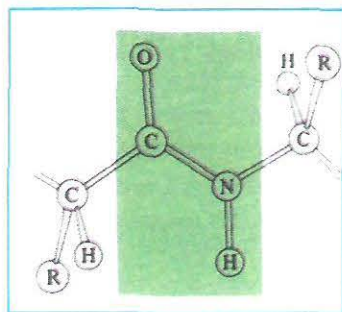
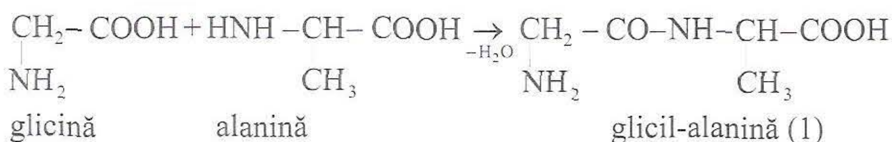


Fig. 9. Model structural al grupei amidice în peptide

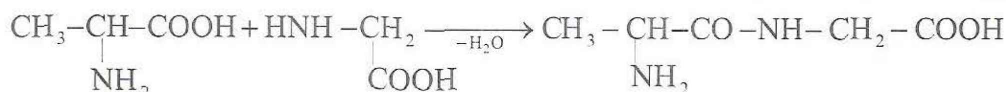
Dacă la reacția de condensare participă un număr mic de molecule de aminoacid se obțin peptidele, iar prin eliminarea apei între un număr mare de molecule de aminoacizi se obțin proteine.

Reacțiile de condensare ale glicinei cu α-alanina au loc cu obținerea:



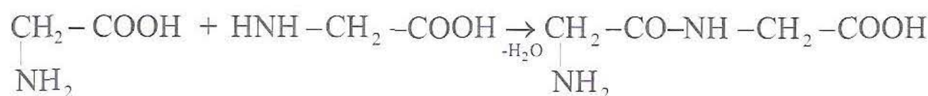
$$\underset{\substack{|\\NH_2}}{CH_2}-COOH + HNH-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-COOH \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\substack{|\\NH_2}}{CH_2}-CO-NH-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-COOH$$

glicină alanină glicil-alanină (1)

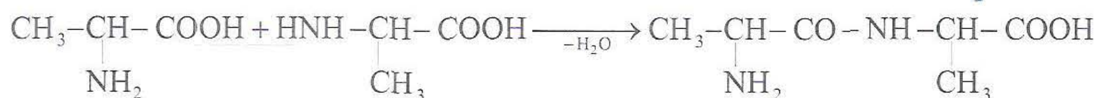


alanil-glicină (2)

În acelaşi timp la reacţia de condensare pot participa şi aminoacizi identici.

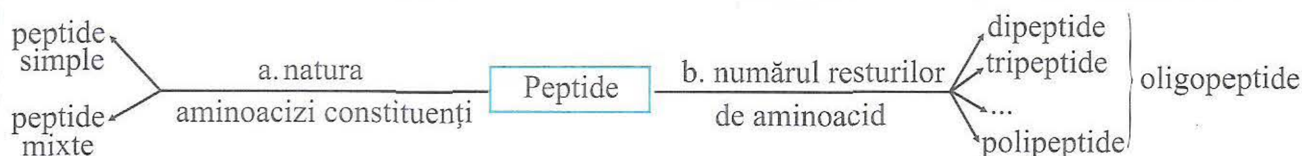


glicină glicină glicil-glicina (3)



alanină alanil–alanina (4)

Clasificarea peptidelor se face conform schemei următoare:



La condensarea glicinei cu α-alanina se obţin patru dipeptide: mixte (1 şi 2) şi simple (3 şi 4).

Peptidele se găsesc în natură ca produşi de hidroliză parţială a proteinelor şi au importanţă în stabilirea stucturii proteinelor. Există însă şi un număr mare de peptide, cu rol fiziologic deosebit în procesele biochimice.

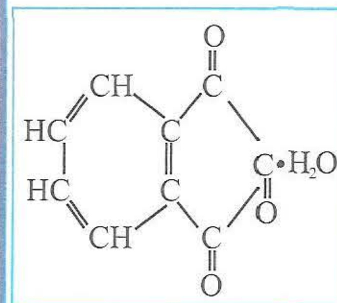


Fig. 10. Structura ninhidrinei

4. Identificarea aminoacizilor

Activitate experimentală – Identificarea aminoacizilor

Completează în caiet tabelul următor, după efectuarea experimentelor.

Reacţie de identificare	Materiale necesare	Mod de lucru	Observaţii
1. Reacţia cu sulfat de cupru	Soluţie α –aminoacid, soluţie de $CuSO_4$, eprubete	Adaugă câteva picături de soluţie de $CuSO_4$ peste soluţia de aminoacid. Notează culoarea obţinută.	...
2. Reacţia cu clorură ferică	Soluţie aminoacid, soluţie acidă de clorură ferică	Pune câteva picături de soluţie HCl în soluţie de $FeCl_3$. Adaugă această soluţie peste soluţie de aminoacid. Cum s-a colorat soluţia?	...
3. Reacţia cu ninhidrina	Ninhidrină, soluţie 0,1%, 21,01 g acid citric, 200 mL NaOH 2 M, soluţie de aminoacid, hârtie de filtru, balon cotat de 1 L.	În soluţia de ninhidrină 0,1% se pun 21,01 g acid citric şi 200 mL NaOH 2 M. Adaugă apă distilată până la 1 L. Pune pe hârtia de filtru 2-3 picături soluţie de ninhidrină şi usucă. Adaugă câteva picături din soluţia de aminoacid şi încălzeşte. Ce se observă?	...

Interpretarea observaţiilor

1. Soluţia de aminoacid capătă o coloraţie caracteristică, albastru intens, în prezenţa $CuSO_4$ sau $CuCl_2$.

2. Soluţia de $FeCl_3$ colorează soluţiile de aminoacid în roşu caracteristic.

3. Ninhidrina este un reactiv specific folosit în cromatografia pe hârtie. Are caracter reducător datorită prezenţei grupărilor carbonil (fig. 10). În soluţiile de aminoacizi, la cald, formează coloraţii albastre sau albastru-violet (vezi „Proteine").

Ştiaţi că ...

– prin convenţie s-a stabilit ca o peptidă să aibă μ<10 000, iar o proteină să aibă μ mai mare ca această valoare?

III.2. PROTEINE

Alături de apă, săruri anorganice, lipide, carbohidraţi, acizi nucleici etc., proteinele sunt componente esenţiale ale schimburilor şi interacţiunilor care au loc în organismele vii.

Proteinele sunt compuşi naturali macromoleculari care prin hidroliză formează α-aminoacizii componenţi.

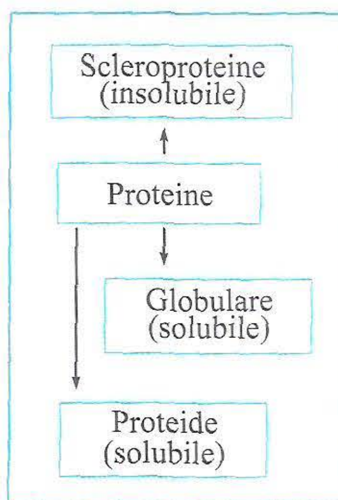


Fig. 11. Clasificarea proteinelor după structură şi solubilitatea în apă

Activitate independentă

În anul anterior ai studiat clasificarea şi importanţa proteinelor în existenţa organismelor vii.

Folosind fig. 11, dă exemple de proteine din fiecare categorie şi arată în ce constă rolul acestora în organismele vii.

Proteinele sunt formate din catene polipeptidice foarte mari, uneori uriaşe. Din punct de vedere al compoziţiei, proteinele conţin aproximativ toate elementele organogene, în valori ale procentelor destul de apropiate. De aceea compoziţia procentuală elementară nu poate constitui un criteriu de identificare a proteinelor.

Numărul foarte mare şi diversitatea proteinelor sunt strâns legate de mai mulţi factori: diferenţe în ceea ce priveşte *numărul şi succesiunea de legare ale resturilor* de α-aminoacizi, *natura legăturilor intra- şi intermoleculare* stabilite între lanţurile macromoleculare etc.

Problemele de structură obişnuite referitoare la identificarea aminoacizilor componenţi şi a succesiunii lor de legare se complică, datorită diverselor configuraţii pe care le pot adopta catenele macromoleculare ale proteinelor.

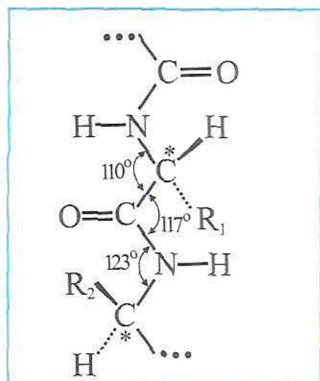


Fig. 12. Structura primară a unei proteine

- **Structură*

Aşa cum am spus aminoacizii sunt legaţi între ei în proteine, ca şi în peptide, prin legături peptidice.

Structura primară a proteinelor se referă la identificarea naturii şi a succesiunii de legare a α-aminoacizilor din proteină.

În gruparea peptidică, legăturile dintre atomi sunt coplanare. Atomii de C din poziţie α sunt chirali, cu structură tetraedrică, astfel încât atomul de H şi radicalul R sunt de-o parte şi de alta a planului grupei peptidice.

Structura secundară: atomul de hidrogen legat de azotul peptidic este capabil să formeze legături de hidrogen intra- şi intermoleculare cu gruparea carbonilică (N – H ... O = C).

Aceasta determină structura secundară a unei proteine.

Studii de structură au arătat că macromoleculele peptidice au forme încreţite sau spiralate datorită acestor legături de hidrogen. Această structură spiralată a fost numită *elice* α de L. Pauling şi E.J. Corey în 1951. În elicea α (aspect de şurub de dreapta, datorită configuraţiei L a α-aminoacizilor) radicalii R sunt orientaţi spre exteriorul elicei. Grupările peptidice plane sunt dispuse astfel încât să se formeze legături de hidrogen între spirele elicei. Stabilitatea întregului sistem este determinată de existenţa *legăturilor de hidrogen* (fig. 14).

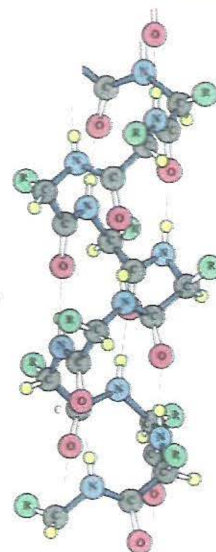


Fig. 14. Structura de elice α a unei proteine

Într-o catenă macromoleculară polipeptidică dispusă sub formă spiralată (elice α) se stabilesc însă şi legături slabe între resturile R ale α-aminoacizilor componenţi. Aceste legături determină *structura terţiară* a proteinei, care are ca efect încolăciri ale catenei macromoleculare. Dintre legăturile care determină structurile terţiare ale proteinelor pot fi amintite legăturile van der Waals, legături de hidrogen, legături covalente slabe, forţe de atracţie electrostatică (fig. 15)

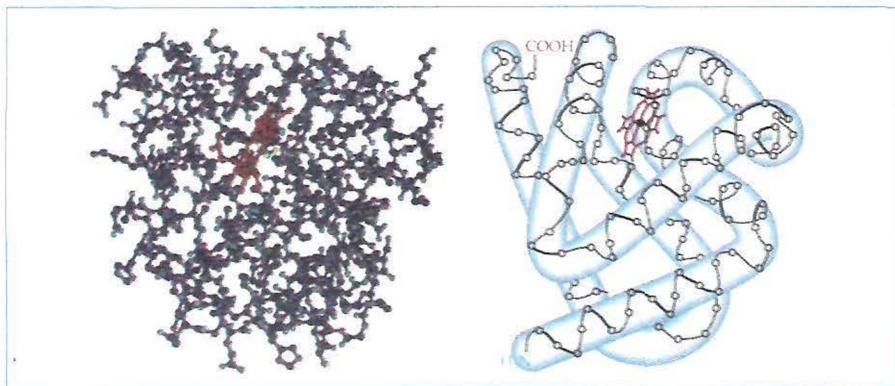


Fig. 13. Forme de reprezentare a structurii terţiare a mioglobinei

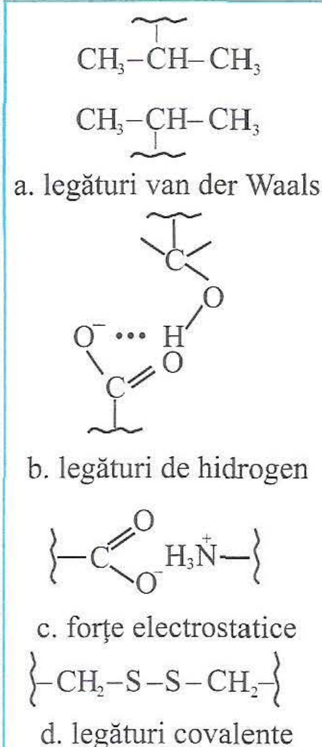


Fig. 15. Legături care determină structura terţiară a unei proteine

Prin asocierea mai multor structuri terţiare rezultă agregate complexe formate din mai multe tipuri de lanţuri elice α, uneori combinate cu alte molecule. Acestea conţin de multe ori şi grupe de natură neproteică numite *grupe prostetice*. Se obţine astfel *structura cuaternară* a unei proteine.

Pentru determinarea structurii primare a unei proteine, aceasta este hidrolizată în mediu acid, bazic sau enzimatic.

Analiza calitativă şi cantitativă a amestecului de α-aminoacizi se poate face prin *analiză cromatografică*. Cromatografia este o metodă de separare şi identificare a componentelor dintr-un amestec, prin trecerea acestuia peste un mediu, în care componentele se deplasează cu viteze diferite.

Pentru antrenarea componentelor se poate folosi şi un solvent numit *eluant*. În funcţie de natura mediului absorbant, există mai multe tipuri de instalaţii cromatografice: cu schimbători de ioni, cu lichide, cu gaze, cromatografia în strat subţire, cromatografia pe hârtie etc.

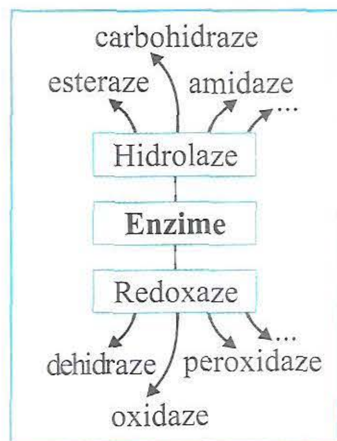


Fig. 16. Clasificarea și exemple de enzime

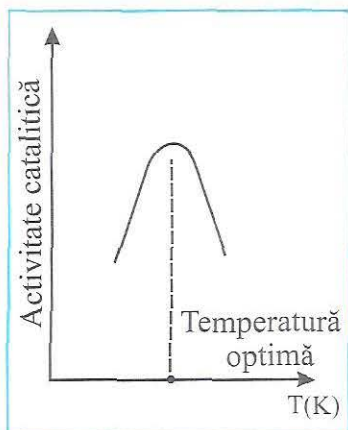


Fig. 17. Depedența activității catalitice a unei enzime de temperatură



Fig. 18. Reprezentarea grafică a acțiunii enzimei într-o reacție biochimică

Astfel α-aminoacizii rezultați la hidroliza proteinei migrează diferit pe mediile absorbante. Prin măsurarea distanțelor parcurse și compararea acestora cu valori etalon, se face o analiză calitativă a amestecului. De exemplu în cromatografia pe hârtie, după separarea α-aminoacizilor, identificarea lor se face cu ajutorul unui reactiv specific. *Reacția cu ninhidrina* determină apariția unor pete de culoare albastră, de intensități diferite. Determinarea cantitativă se face prin măsurarea spectrofotometrică a intensității colorației petelor.

*ENZIME

Enzimele sunt biocatalizatori de natură proteică cu rol foarte important în procesele vitale din organismele animale, plante și microorganisme.

Se găsesc uneori în concentrații foarte mici în celulele și sucurile secretate de organisme. Unele enzime au fost izolate chiar în stare cristalină.

Enzimele determină desfășurarea (uneori cu viteze considerabile) a unor procese biochimice de *degradare* (ex. hidroliză, oxidare) sau de *sinteză* a unor compuși macromoleculari, cu structură complicată. Mai mult enzimele pot favoriza reacții, care nu ar avea loc în prezența unor catalizatori obișnuiți.

O enzimă este alcătuită din 2 componente:

a. *apoenzima* – componentă proteică, sensibilă la căldură, inactivă și cu specificitate mare față de substrat;

b. *coenzima* – componentă activă indiferent de temperatură; există numai împreună cu apoenzima.

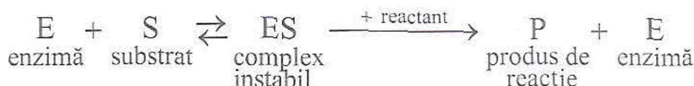
Apoenzima face legătura coenzimei cu substratul. Enzima se află într-un echilibru permanent, dinamic cu cele două componente ale sale.

Nomenclatura enzimei se face adăugând sufixul „ază" la denumirea reacției pe care o suferă substratul (fig. 16).

Specificitatea unei enzime reprezintă capacitatea acesteia de a cataliza o singură reacție, dintr-o multitudine de reacții posibile. În plus o enzimă poate cataliza chiar reacția numai unui anumit compus organic, sau chiar a unei legături din apropierea unei grupări funcționale etc.

Cu alte cuvinte enzima este adaptată unui substrat unic „întocmai ca o cheie în broasca ei" (fig. 18) arăta Emil Fischer în 1894.

În mare procesul care are loc la acțiunea unei enzime asupra unui substrat poate fi schematizat astfel:



$$\underset{\text{enzimă}}{E} + \underset{\text{substrat}}{S} \rightleftarrows \underset{\text{complex instabil}}{ES} \xrightarrow{+\text{ reactant}} \underset{\text{produs de reacție}}{P} + \underset{\text{enzimă}}{E}$$

Transformarea complexului intermediar în produsul de reacție este determinată de acțiunea reactantului, dar și de mulți alți factori (temperatură, prezența altor substanțe, pH etc.).

*HORMONI

Hormonii sunt produşi de secreţie a unor glande sau ţesuturi care în concentraţii foarte mici, reglează anumite funcţii în organismele vii.

Unii hormoni sunt formaţi din molecule neproteice cum ar fi: adrenalina, hormonii sexuali, hormonii corticoizi etc.

O altă clasă de hormoni sunt peptidele formate dintr-un număr mic de α-aminoacizi. Printre aceştia se numără *hormonii hipofizari*, care se găsesc în număr mare în glanda hipofiză:

– hormonul tireotrop – stimulează secreţia glandei tiroide;

– hormonul lactogen – provoacă secreţia laptelui în glanda mamară;

– hormonul somatotrop (al creşterii) – stimulează creşterea corpului;

– vasopresina – hormon antidiuretic cu rol în creşterea presiunii arteriale;

– hormonul melanofor – determină pigmentarea pielii (lipsa lui duce la boala numită „albinism“) etc.

Insulina este hormonul secretat de anumite părţi ale pancreasului. Maladia numită *diabet* apare datorită unei insuficienţe de insulină şi se manifestă prin creşterea concentraţiei glucozei în sânge (hiperglicemie). În plus apare glucoză în urină (glucozurie) şi acetonă în sânge. Insulina injectată face să dispară aceste simptome. Efectul este însă trecător, de aceea tratamentul cu insulină nu trebuie întrerupt.

• *Hidroliza enzimatică a proteinelor*

Organismul uman asimilează numai aminoacizi liberi, nu şi peptide sau proteine. În procesul de *digestie* are loc *hidroliza proteinelor* în mai multe etape până la α-aminoacizii componenţi.

Hidroliza proteinelor începe în stomac catalizată de *pepsină*, enzimă activată de prezenţa HCl. *Polipeptidele* obţinute sunt transferate sub formă de *chimul* în partea superioară a intestinului subţire, adică în duoden. Aici enzime precum *tripsina*, continuă hidroliza şi formează *peptide*.

În intestinul subţire are loc hidroliza finală a peptidelor în prezenţa *peptidazelor*, cu obţinerea *α-aminoacizilor*.

Prin pereţii intestinali α-aminoacizii trec în sânge, care îi transportă la toate celulele ţesuturilor. Aici fiecare celulă îşi construieşte proteina ei specifică.

Enzimele care catalizează hidroliza proteinelor sunt în număr foarte mare, fiecare având o funcţie specifică.

În funcţie de natura legăturilor peptidice rupte din lanţul proteinic, enzimele se clasifică în:

a. *exopeptidaze* – hidrolizează legături de la marginea catenei;

b. *endopeptidaze* – enzime care rup legături din interiorul lanţului macromolecular proteic, obţinându-se astfel polipeptide (fig. 21).

Ştiaţi că ...

– insulina a fost prima proteină care a fost obţinută sintetic?



Fig. 20. N. C. Paulescu a descoperit structura insulinei şi obţinerea ei sintetică

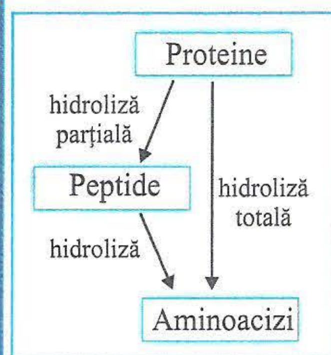


Fig. 19. Procese de hidroliză a proteinelor în organismele vii

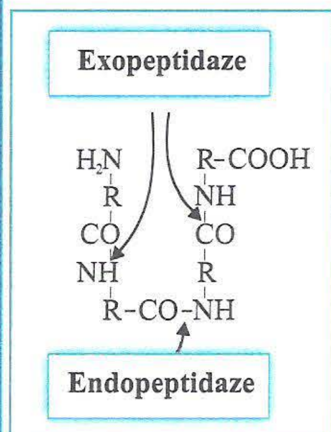


Fig. 21. Acţiunea peptidazelor asupra unei proteine

Tabelul următor prezintă câteva exemple de peptidaze şi rolul specific al acestora.

Tip peptidază	Exemplu	Rol
Exopeptidaze	Carboxipeptidaza	Rupe legături de la marginea carboxilică a catenei.
	Aminopeptidaza	Desprinde aminoacidul de la marginea N-terminală.
Endopeptidaze	Pepsina (suc gastric)	Hidrolizează o legătură din apropierea unui rest de fenilalanină (grupa aminică).
	Chimotripsina (din suc pancreatic, acţionează în intestin)	În acelaşi mod ca şi pepsina numai că acţionează în vecinătatea unei grupe carboxil.

SUMAR

• Aminoacizii se clasifică în principal după numărul grupelor carboxil şi amino.

• Majoritatea α-aminoacizilor aparţin seriei L şi sunt optic activi.

• În soluţie apoasă, moleculele de aminoacizi ionizează şi se transformă în amfioni; aminoacizii au caracter amfoter şi pot fi folosiţi ca soluţii tampon.

• Cea mai importantă reacţie a aminoacizilor este reacţia de condensare, cu formarea de noi legături între resturi de aminoacizi identici sau diferiţi.

• Peptidele se obţin prin eliminarea apei între un număr mai mic de molecule de aminoacizi, iar proteinele se obţin prin policondensarea α-aminoacizilor.

• Cunoaşterea structurii proteinelor implică identificarea aminoacizilor constituenţi, a succesiunii lor de legare, dar mai ales a naturii legăturilor care se stabilesc intra- şi intermolecular în cadrul catenelor macromoleculare.

• Prin hidroliza totală a proteinelor se obţin α-aminoacizi, iar prin hidroliza parţială a proteinelor se obţin peptide; procesele de hidroliză au loc în prezenţa enzimelor.

• Enzimele sunt catalizatori de natură proteică cu o specificitate foarte mare faţă de reacţiile biochimice pe care le favorizează.

• Hormonii sunt secretaţi în concentraţii foarte mici de organismele vii şi controlează anumite funcţii ale acestora; cei mai mulţi hormoni sunt de natură proteică.

Sugestii de proiecte

• Consultă materiale de specialitate şi alcătuieşte un referat despre cele mai actuale tehnici cromatografice de identificare a naturii unor proteine.

• Informează-te şi alcătuieşte un material despre structura şi comportarea chimică a hemoglobinei, proteina din sânge, în organismele vii.

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Alege varianta corectă pentru fiecare dintre afirmaţiile de mai jos.

– Fibrina din firul de mătase naturală este o:
 a. scleroproteină; b. proteidă.

– Aminoacidul care poate exista într-o proteină este:
 a. β-alanina; b. valina.

– Aminoacizii din proteine prezintă izomerie:
 a. geometrică; b. optică.

– O dipeptidă mixtă conţine aminoacizi:
 a. diferiţi; b. identici.

– Amestec de α-aminoacizi se obţine din proteine prin:
 a. hidroliză totală; b. hidroliză parţială.

– Specificitatea unei enzime este determinată de prezenţa:
 a. apoenzimei; b. coenzimei.

– Activitatea unei enzime este determinată de:
 a. condiţiile de lucru; b. natura produşilor rezultaţi.

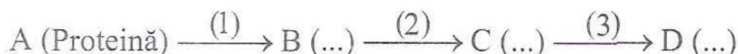
– Cantitatea insuficientă de insulină în sânge provoacă:
 a. hipoglicemie; b. hiperglicemie.

2. Asociază substanţelor de natură proteică din coloana A, rolul pe care acestea îl îndeplinesc, din coloana B.

A	B
1. keratina	a. reglează presiunea arterială a sângelui
2. hemoglobina	b. biocatalizator
3. miosina	c. prin oxidare formează energie calorică
4. hidrolază	d. rezistenţă mecanică
5. vasopresina	e. asigură transportul O_2 la celule
	f. funcţie contractilă a muşchiului

***3. Ca orice proteină, albumina din ou suferă hidroliză enzimatică în organismele animale.**

a. Precizează clasele de substanţe care intervin în procesele de hidroliză succesive ale albuminei, conform schemei:



$$\text{A (Proteină)} \xrightarrow{(1)} \text{B (...)} \xrightarrow{(2)} \text{C (...)} \xrightarrow{(3)} \text{D (...)}$$

b. Enumeră enzime cu rol de catalizator în procesele de hidroliză date.

c. Explică „specificitatea" unei enzime.

d. Indică câte o modalitate de identificare pentru substanţa de tip A, respectiv D.

***4. Insulina (formată din 51 aminoacizi) şi ribonucleaza (conţine 124 aminoacizi) sunt două polipeptide ce intervin în procese biochimice.**

a. Indică natura şi numărul grupelor existente între resturile de aminoacizi din polipeptidele date.

b. Precizează categoria de compuşi biochimici de care aparţin insulina şi ribonucleaza.

c. Menţionează rolul diferit pe care-l au compuşii consideraţi în organismul uman.

d. Indică importanţa insulinei în medicină.

5. O dipeptidă simplă conţine 12,96% N. Identifică aminoacidul monoaminomonocarboxilic de la care provine.

6. O cantitate de 0,12 moli tetrapeptidă simplă este hidrolizată în exces de apă. Rezultă 1,6 L soluţie ce conţine 42,72 g aminoacid.

a. Calculează concentraţia molară a soluţiei finale.

b. Identifică aminoacidul şi peptida considerată.

7. În miosină, glicocolul se află într-o proporţie de 25 moli/100 kg proteină.

a. Află compoziţia procentuală a glicocolului în miosină.

b. Dacă 1 kg de miosină se dizolvă în 3 kg apă, ce concentraţie molară are glicocolul în soluţia rezultată? ($\rho = 1,1 g/cm^3$)

8. Keratina din păr conţine aproximativ 3% S provenit din cisteină.

a. Află conţinutul procentual al S în cisteină.

b. Ce cantitate de cisteină ar fi necesară obţinerii a 500 g de keratină?

9. Acidul asparagic se poate obţine prin adiţia amoniacului la acidul fumaric, în prezenţa unei enzime numită asparaginază.

a. Scrie ecuaţia reacţiei de sinteză a acidului asparagic.

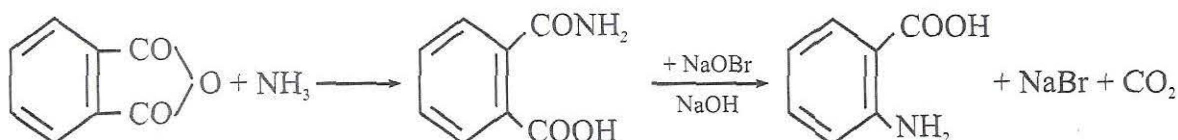
b. Prezintă izomerii acidului fumaric.

c. Din ce categorie de aminoacizi face parte acidul asparagic?

d. Pentru acidul asparagic scrie:

- ecuaţia reacţiei cu $Ca(OH)_2$;
- ecuaţia reacţiei cu CH_3COCl;
- forma amfionului;
- natura amfionului în mediu acid.;
- dipeptidele mixte şi respectiv simple pe care le formează la condensarea cu glicocol.

10. Acidul antranilic este un aminoacid aromatic obţinut prin sinteză conform schemei:



a. Identifică şi denumeşte substanţele organice din schemă.

b. Scrie cel puţin 3 izomeri de funcţiune ai acidului antranilic.

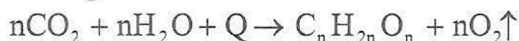
c. Ce cantitate de acid antranilic se obţine din 224 L NH_3 aflat la 3 atm şi 25° C?

III.3. ZAHARIDE

Zaharidele, hidraţii de carbon sau glucidele (datorită gustului dulce) alcătuiesc o clasă de compuşi organici mult răspândiţi în natură. Organismele vii utilizează carbohidraţii pentru *furnizarea energiei necesare proceselor vitale, pentru obţinerea de noi compuşi* etc.

Zaharidele sunt depozitate în organismele vii sub formă de rezerve energetice (glicogen la animale şi amidon la plante), spre deosebire de proteine care sunt sintetizate în procesele biochimice în funcţie de necesităţi.

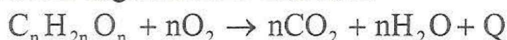
Obţinerea naturală a zaharidelor se face în procesul de *fotosinteză* (fig. 22), care poate fi reprezentat global astfel:



$$nCO_2 + nH_2O + Q \rightarrow C_nH_{2n}O_n + nO_2\uparrow$$

Plantele asimilează CO_2 din atmosferă şi cu apa din sol, în prezenţa sărurilor minerale, a clorofilei (catalizator din frunze) formează zaharidele. Procesul este endoterm şi decurge în prezenţa luminii solare.

În organismele animale are loc procesul de *oxidare metabolică* a zaharidelor. Acestea sunt degradate până la CO_2, H_2O şi energia necesară dezvoltării şi funcţionării organismelor animale.



$$C_nH_{2n}O_n + nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O + Q$$

Dioxidul de carbon obţinut este preluat de plante şi astfel se asigură circuitul carbonului, care determină echilibrul natural.

După modul cum se comportă în reacţia de hidroliză, zaharidele se clasifică în *monozaharide*, *oligozaharide* şi *polizaharide*.

Ştiaţi că ...

– noţiunea de glucidă provine de la grecescul *glykos* – dulce?

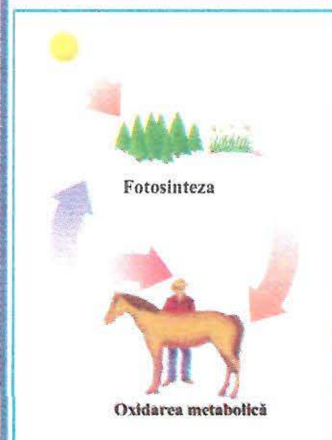


Fig. 22. Formarea şi degradarea materiei organice în natură

III.3.1. MONOZAHARIDE

• *Definiţie şi clasificare*

Monozaharidele sunt compuşi organici cu funcţiune mixtă, care conţin o grupare carbonilică (tip aldehidă sau cetonă), una sau mai multe grupări hidroxil secundar şi una sau două grupări hidroxil primar.

Clasificarea monozaharidelor se face după:

a. natura grupei carbonil:

– *aldoze* – conţin grupa aldehidă;

– *cetoze* – conţin grupa cetonică;

b. după numărul atomilor de C conţinuţi: trioze, tetroze, pentoze, hexoze etc.

Cele mai răspândite în natură sunt pentozele şi hexozele.

Sufixul caracteristic pentru denumirea zaharidelor este „oză“, însă majoritatea reprezentanţilor acestor compuşi au denumiri uzuale.

• *Structura*

Monozaharidele cele mai răspândite în natură sunt *glucoza* şi *fructoza*. Pornind de la definiţia monozaharidelor şi ţinând cont că acestea conţin un anumit număr de *atomi de C chiral*, vom încerca să determinăm structurile celor doi termeni.

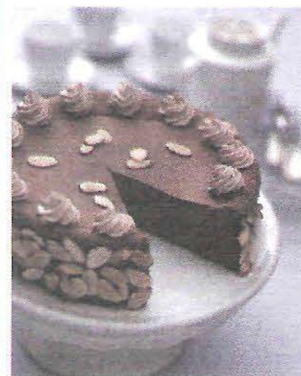


Fig. 23. Dulciurile conţin zaharide în proporţie mare

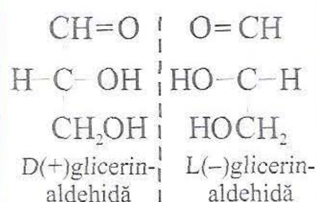


Fig. 24. Trioza prezintă 2 izomeri optici

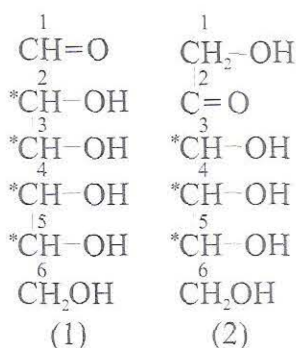


Fig. 25. Formule liniare ale hexozelor



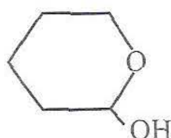


Fig. 26. Forme de ciclizare ale monozaharidelor

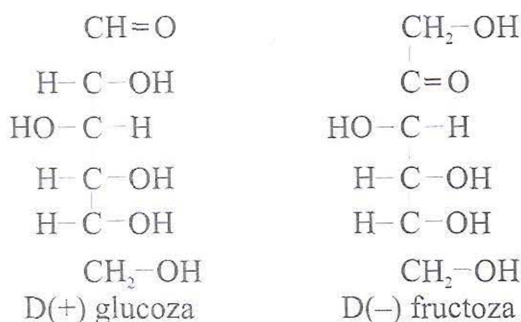
Tabelul următor cuprinde premisele care stau la baza determinării structurii.

Glucoza	Fructoza
– formula moleculară $C_6H_{12}O_6$ (hexoză); – este o aldoză; – are o singură grupă –OH primară și 4 grupe –OH secundare.	– formula moleculară $C_6H_{12}O_6$ (hexoză); – este o cetoză; – are 2 grupe – OH primare și 3 grupe – OH secundare.

Formulele de structură liniare (fig. 25) obținute conțin un număr de atomi de C chiral. Din această cauză structurii (1) îi corespund 2^4 adică 16 izomeri optici, din care numai unul singur este glucoza.

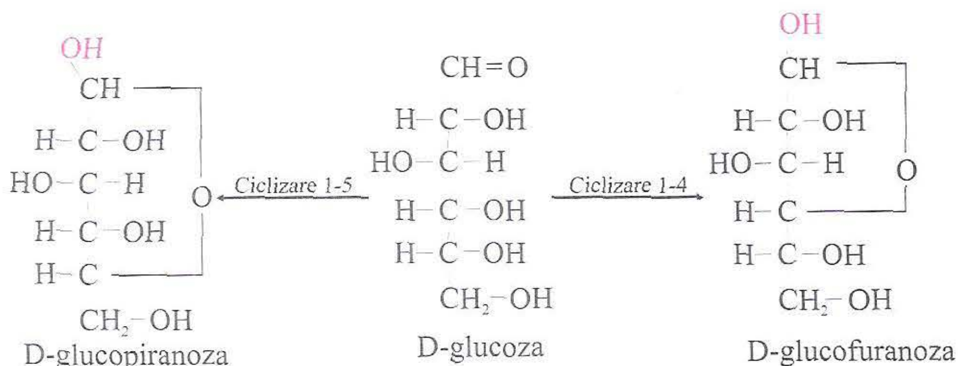
Fructoza este unul din cei $2^3 = 8$ izomeri optici ai structurii (2).

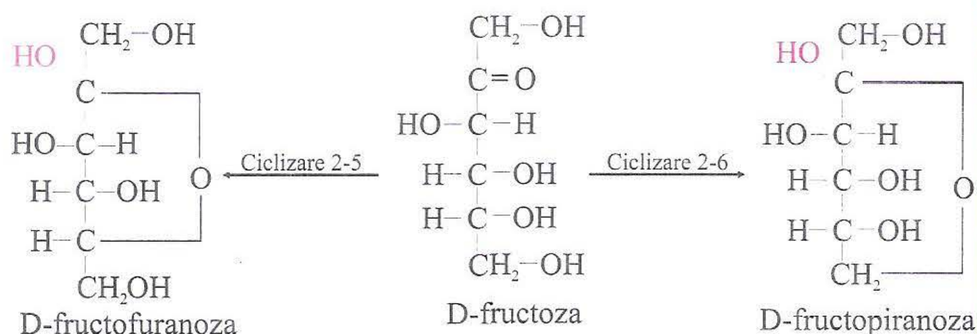
Formulele plane ale celor două monozaharide sunt prezentate mai jos.



Acestea aparțin seriei D de reprezentare a monozaharidelor (gruparea – OH de la atomul de C_5 este în partea dreaptă). Cu toate acestea, glucoza naturală este dextrogiră, pe când fructoza este levogiră.

Studiile de structură au arătat că cele două monozaharide nu dau reacții chimice corespunzătoare unor forme aciclice; în plus în molecula monozaharidelor există o grupă hidroxil cu reactivitate mult mărită față de a celorlalte grupe hidroxil. Denumirea ei este de *hidroxil glicozidic*. Acestea sunt câteva dintre motivele pentru care se impune scrierea unor formule de structură ciclice pentru monozaharide.





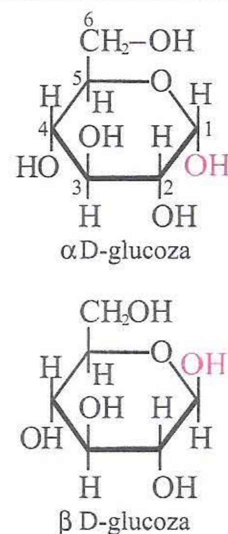


Fig. 27. *Formule de perspectivă ale glucopiranozei*

În structurile ciclice prezentate, gruparea hidroxil marcată este hidroxilul glicozidic. De menționat este că în stare liberă forma stabilă pentru glucoză este *D-glucopiranoza*, iar forma stabilă pentru fructoză este *D-fructopiranoza*. În stare combinată alături de glucopiranoză, fructoza se prezintă în formă furanozică în dizaharida numită *zaharoză*.

Aceste structuri ciclice reprezentate astfel nu sunt reale, deoarece prin măsurarea distanțelor interatomice s-a constatat că între valorile lungimilor legăturilor nu sunt diferențe foarte mari.

Pentru reprezentarea grafică a formelor ciclice ale monozaharidelor se folosesc *formule de perspectivă*. Conform acestora, de exemplu pentru glucoză, ciclul piranozic este un hexagon perpendicular pe planul hârtiei, cu legăturile dinspre observator îngroșate, cu atomul de oxigen dispus în dreapta sus, iar substituenții atomilor de C sunt scriși pe verticală (fig. 27). Structurii de perspectivă a D-glucozei îi corespund două forme în funcție de poziția hidroxilului glicozidic (colorat în formulele reprezentate):

– *anomerul* α în care hidroxilul glicozidic este de aceeași parte a planului heterociclului cu hidroxilul atomului de C_4;

– *anomerul* β – hidroxilul glicozidic este în partea opusă hidroxilului atomului de C_4.

Fructoza există în natură în special în formă furanozică. Formulele de perspectivă, corespunzătoare ciclului furanozic al fructozei, sunt prezentate în fig. 28. Fructoza ca și glucoza, se găsește atât sub forma anomerului α, cât și a anomerului β.

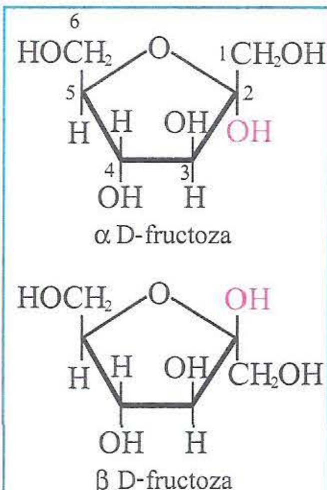
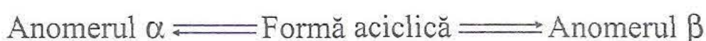


Fig. 28. *Formule de perspectivă ale fructofuranozei*

• ***Proprietăți fizice***

Monozaharidele sunt substanțe solide, cristalizate, ușor solubile în apă. În soluție apoasă, glucoza se găsește sub forma celor doi anomeri, care trec unul în celălalt prin intermediul formei aciclice.



S-a constatat că α-glucoza se obține prin cristalizare din apă, iar β-glucoza se poate obține prin cristalizare dintr-o soluție acetică de glucoză.

Monozaharidele au gust dulce, ca de altfel toate zaharidele (cu excepția celulozei). Punctele de topire ale monozaharidelor sunt foarte ridicate.

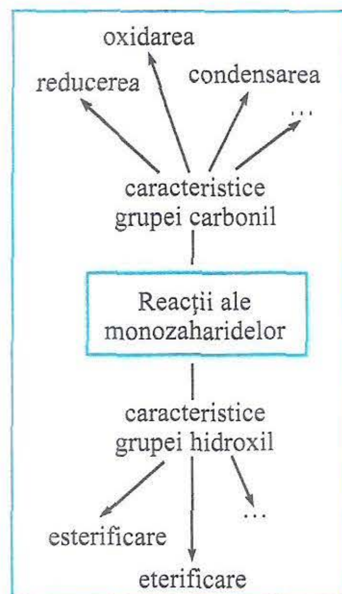


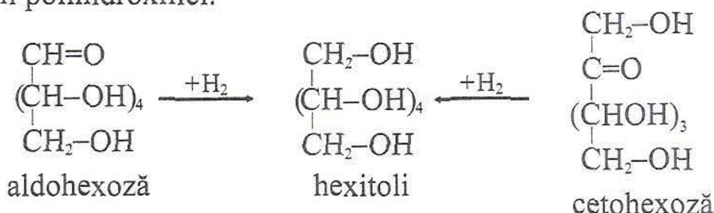
Fig. 29. Reacții chimice ale monozaharidelor

• ***Proprietăți chimice***

Ca orice compuși cu funcțiuni mixte, monozaharide prezintă reacții asemănătoare grupelor funcționale pe care le conțin (fig. 29). Dintre acestea cele mai importante sunt reacțiile de *reducere* și de *oxidare*.

1. *Reducerea

Prin reducerea grupei carbonil din glucoză și respectiv fructoză se obțin alcooli polihidroxilici.



Prin reducerea glucozei se obține hexitolul numit sorbitol, iar prin reducerea fructozei se obțin doi hexitoli enantiomeri: sorbitol și manitol.

Activitate independentă

Analizează izomeria optică a hexitolilor obținuți în hidrogenarea glucozei, respectiv fructozei.

2. Oxidarea

Aldozele sunt monozaharidele care pot fi oxidate în prezența diverșilor agenți oxidanți: apă de brom, HNO_3 diluat, HIO_4, săruri complexe ale metalelor tranziționale etc. De aceea aldozele au *caracter reducător*.

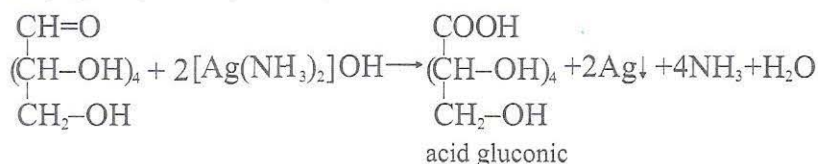
Activitate experimentală – Oxidarea glucozei

Completează în caiet tabelul următor, după efectuarea experimentelor.

Denumire experiment	Materiale necesare	Mod de lucru	Reacția chimică	Obs.
a. Oxidarea glucozei cu reactiv Tollens $[Ag(NH_3)_2]OH$	Soluție $AgNO_3$, soluție NH_3, soluție NaOH, soluție glucoză, eprubete curate, apă caldă.	Pune într-o eprubetă 1 mL soluție $AgNO_3$ peste care toarnă soluție NaOH până la formare de precipitat. Adaugă soluție NH_3 până la dizolvarea precipitatului. Reactivul Tollens obținut se adaugă peste soluția de glucoză. Eprubeta cu amestec se pune într-un vas cu apă caldă. Ce se observă? Scrie ecuațiile reacțiilor chimice.	*Obținerea reactivului Tollens:* $AgNO_3 + NaOH \rightarrow ...$ Oxidarea glucozei: CH=O / $(CH–OH)_4 + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow ...+...+...$ / $CH_2–OH$	
b. Oxidarea glucozei cu reactiv Fehling $Cu(OH)_2$	Soluție Fehling I, soluție Fehling II, soluție glucoză, eprubete, sursă de încălzire.	Amestecă volume egale de *soluție Fehling I și Fehling II* într-o eprubetă. Adaugă soluție de glucoză și încălzește. Ce se observă? Scrie ecuația reacției chimice de oxidare.	CH=O / $(CH–OH)_4 + Cu(OH)_2 \rightarrow ...+...+...$ / $CH_2–OH$	

Interpretarea observațiilor

a. *Reactivul Tollens* obținut (vezi și „Oxidarea aldehidelor“) este redus de glucoză până la argint metalic, cu formarea pe pereții eprubetei a unei oglinzi (fig. 30). Ecuația reacției de oxidare care are loc:



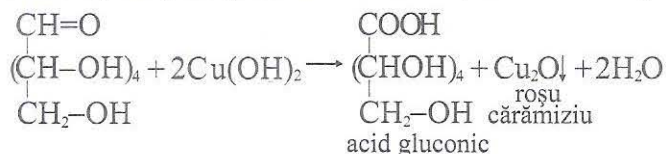
$$\begin{matrix} CH{=}O \\ | \\ (CH{-}OH)_4 \\ | \\ CH_2{-}OH \end{matrix} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ (CH{-}OH)_4 \\ | \\ CH_2{-}OH \end{matrix} + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$$

acid gluconic



Fig. 30. Formarea oglinzii de argint

b. *Reactivul Fehling* este un complex cupro-tartric al cărui compus principal este $Cu(OH)_2$. Glucoza reduce cuprul divalent la oxidul cupros (cupru monovalent), un precipitat de culoare roșie-cărămizie (fig. 31).



$$\begin{matrix} CH{=}O \\ | \\ (CH{-}OH)_4 \\ | \\ CH_2{-}OH \end{matrix} + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2{-}OH \end{matrix} + \underset{\text{roșu cărămiziu}}{Cu_2O\downarrow} + 2H_2O$$

acid gluconic

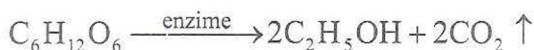


Fig. 31. Oxidarea glucozei cu reactiv Fehling

În experimentele efectuate, indiferent de reactivul folosit, s-a obținut același produs de oxidare – acidul gluconic. În prezența altor agenți oxidanți, glucoza poate forma alți acizi (acizi zaharic, acizi uronici etc.).

3. Procesul de fermentație

În prezența enzimelor din drojdia de bere (Saccaromyces cerevisiae), monozaharidele din sucurile dulci fermentează, cu formare de soluții alcoolice.



$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{enzime}} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

Reacția stă la baza obținerii etanolului alimentar, folosit la obținerea băuturilor alcoolice.

Activitate independentă

Enumeră care sunt cele mai importante utilizări ale glucozei și respectiv fructozei.

Glucoza și fructoza se găsesc în natură atât în stare liberă, dar mai ales în stare combinată. Astfel nectarul florilor, fructele dulci, mierea de albine (fig. 32) conțin cantități mari de glucoză, dar și de fructoză.

În organismul uman glucoza se găsește în stare liberă în sânge, iar concentrația acesteia este cunoscută sub numele de „glicemie“.

În ficat glucoza se găsește sub formă de glicogen, o polizaharidă sintetizată de celulele hepatice prin eliminarea apei între un număr mare de molecule de glucoză (vezi „Glicogenul“). De altfel prin eliminarea apei între molecule de glucoză sau moleculele altor monozaharide, se pot obține di- sau polizaharide cu rol important în existența organismelor vii.

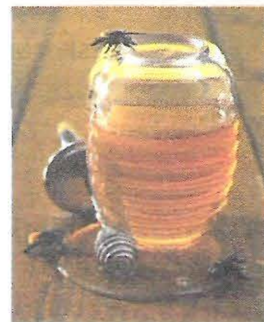


Fig. 32. Mierea de albine reprezintă o sursă importantă de glucoză și fructoză

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Alege din paranteză cuvântul care să completeze corect fiecare dintre afirmaţiile de mai jos.

a. În procesul de ... se obţin zaharide (odixare metabolică / fotosinteză).

b. Într-o cetopentoză se află ... grupări hidroxil primar (una / două).

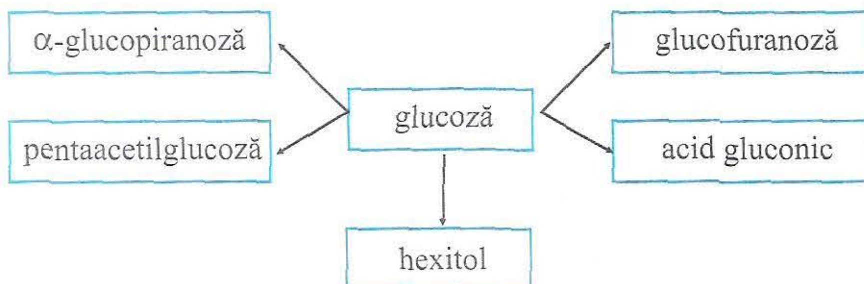
c. În anomerul α, hidroxilul glicozidic este dispus de ... parte a ciclului piranozic al glucozei, faţă de hidroxilul C_4 (aceeaşi / cealaltă).

d. Reactivitatea grupelor hidroxil este ... într-o monozaharidă (identică / diferită).

e. Numai o ... poate avea caracter reducător (cetoză / aldoză).

f. Puterea de îndulcire a ... este mai mare decât a celorlalte zaharide (glucozei / fructozei).

2. Scrie formulele de structură ale compuşilor obţinuţi din glucoză şi eventual ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare, conform schemei:



3. Află formulele moleculare şi propune structuri pentru monozaharida care:

a. la analiza elementală din 0,1 moli formează 6,72 L CO_2;

b. formează 250 cm^3 soluţie 0,6 M la dizolvarea a 27 g substanţă şi are caracter reducător;

c. nu formează oglinda de argint şi masa oxigenului este cu 16 unităţi mai mare decât a carbonului.

4. Reacţionează 15 g aldoză cu 31,8 g reactiv Tollens.

a. Care este structura liniară a aldozei?

b. Ce cantitate de Ag se depune?

c. *Calculează volumul soluţiei 0,2 M de* $AgNO_3$ *necesar preparării reactivului Tollens.*

5. Amestecul de glucoză şi fructoză în raport molar de 2 : 5 se dizolvă în 500g apă. Soluţia obţinută (ρ= $1 g/m^3$) se tratează cu reactiv Fehling şi se obţin 43,2 g precipitat. Să se afle:

a. Care este concentraţia molară a monozaharidelor în amestecul iniţial?

b. Compoziţia procentuală masică a soluţiei obţinute, dacă se folosesc 183,75g soluţie Fehling 48%.

Notă: Se consideră că reactivul Fehling conţine doar $Cu(OH)_2$.

6. Prin fermentaţia sucurilor dulci cu 18% glucoză, rezultă 5 L alcool 60% (ρ= 0,96 g/cm^3) cu η = 80%. Acesta este folosit la obţinerea acidului acetic.

a. Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice care au loc.

b. Află masa soluţiei de glucoză folosită.

c. Volumul gazului degajat la 43° C şi 820 mmHg.

d. Câte sticle de 1L pot fi umplute cu oţet cu 6% acid acetic, obţinut din etanolul preparat (ρ ≈ $1 g/cm^3$)?

e. Indică cel puţin câte o utilizare pentru etanol şi respectiv acidul acetic obţinut prin fermentaţie.

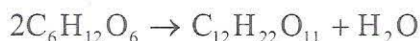
III.3.2. OLIGOZAHARIDE

Oligozaharidele sunt hidrați de carbon care conțin un număr mic de resturi de monozaharide.

Prin hidroliza oligozaharidelor se obțin monozaharidele componente.

Cele mai importante oligozaharide sunt *dizaharidele.*

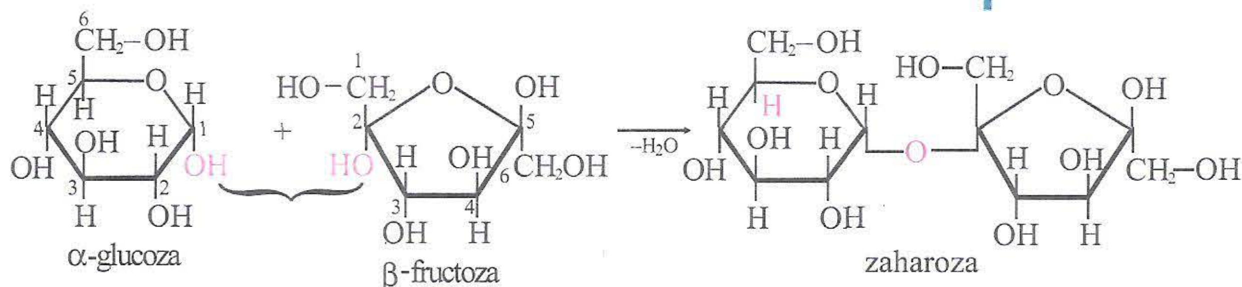
Dizaharidele se obțin teoretic prin eliminarea unei molecule de apă între moleculele de monozaharidă, printr-o reacție de condensare.



$$2C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

Eliminarea apei este de fapt un *proces de eterificare* a acel puțin un hidroxil glicozidic de la o moleculă de monozaharidă, cu hidroxilul glicozidic sau alt hidroxil al celeilalte monozaharide. Se realizează astfel *legături glicozidice, legături carbonilice* sau *legături eterice* între resturile de molecule de monozaharide.

A. Dacă legătura glicozidică se obține prin *eliminarea apei între hidroxilii glicozidici* ai celor două monozaharide, se realizează astfel o *legătură dicarbonilică.*



Dizaharidele obținute nu mai dau reacții caracteristice monozaharidelor (în special oxidarea) și de aceea sunt *zaharide nereducătoare.*

Activitate independentă

Scrie reacția de eliminare a apei între 2 molecule de α-glucoză cu obținerea zaharidei nereducătoare numită trehaloză.

B. Legătura eterică dintre resturile de monozaharide se poate realiza și prin intermediul *hidroxilului glicozidic al unei molecule și hidroxilului neglicozidic al celeilalte molecule de monozaharidă.* Se obține astfel o *legătură monocarbonilică*, iar produșii rezultați sunt *zaharide cu caracter reducător.*

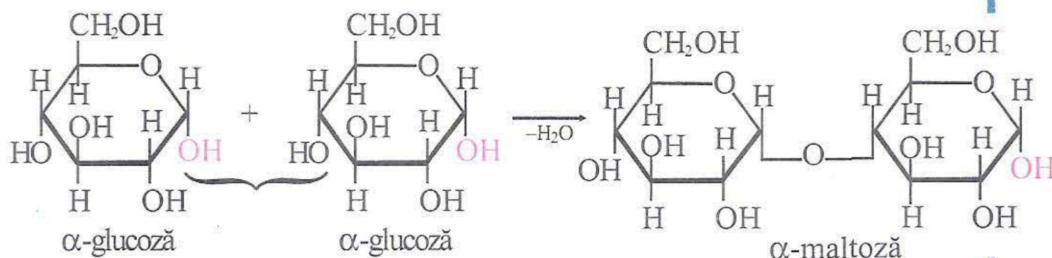




Fig. 33. Varietăți de zahăr

Alături de α-maltoză se obține într-o concentrație mare și β-maltoză.

Dizaharidele reducătoare dau toate reacțiile caracteristice monozaharidelor, deoarece au un hidroxil glicozidic liber.

Activitate independentă

Scrie formarea dizaharidei cu caracter reducător, rezultată dintr-o moleculă de α-glucoză și o moleculă de β-glucoză.

Zaharoza, cea mai răspândită dizaharidă, este solidă, cristalină, incoloră. Soluția apoasă de zaharoză este dextrogiră. Este solubilă în apă și insolubilă în alcool.

Activitate independentă

Recapitulează din clasa a X-a lecția „Zaharoza" și răspunde cerințelor.

a. Cum se obține industrial zaharoza?

b. Descrie comportarea la cald a zaharozei.

c. Care sunt efectele consumului exagerat de zaharoză?

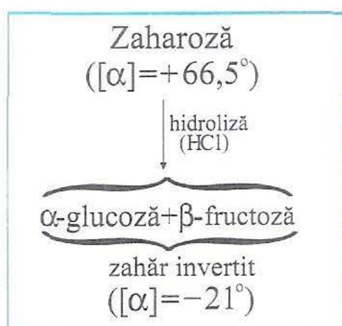


Fig. 34. Invertirea zahărului

Așa cum am arătat zaharoza se obține teoretic prin eliminarea apei între o moleculă de α-glucoză și o moleculă de β-fructoză. Nu are caracter reducător, de aceea zaharoza nu dă reacția oglinzii de argint.

Prin hidroliza în mediu acid (de ex. HCl), zaharoza se transformă într-un amestec echimolecular de α-glucoză și β-fructoză cu schimbarea sensului de rotație a luminii polarizate (fig. 34). Soluția obținută se numește *zahăr invertit* sau *miere artificială*. Aceasta rotește planul luminii polarizate spre stânga datorită prezenței β-fructozei ([α] = −133°) puternic levogire și a glucozei slab dextrogire ([α] = +112°).

Activitate experimentală – Hidroliza zaharozei

Știați că ...

– zaharina este un produs sintetic, netoxic, de 500 ori mai dulce decât zaharoza?

Materiale necesare: soluție zaharoză, reactiv Fehling, soluție H_2SO_4, sursă de încălzire.

Mod de lucru: Pune soluție de zaharoză în 2 eprubete. În prima eprubetă adaugă câteva picături de soluție H_2SO_4 diluată. Fierbe circa 2 minute ambele eprubete și adaugă reactiv Fehling. Ce observi? Scrie ecuațiile reacțiilor care au loc.

Interpretarea observațiilor

Zaharoza hidrolizează la cald numai în prezența H_2SO_4. De aceea se va obține precipitatul roșu-cărămiziu numai în prima eprubetă. Reacțiile sunt:

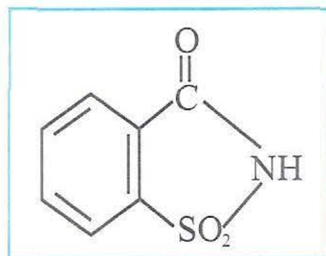
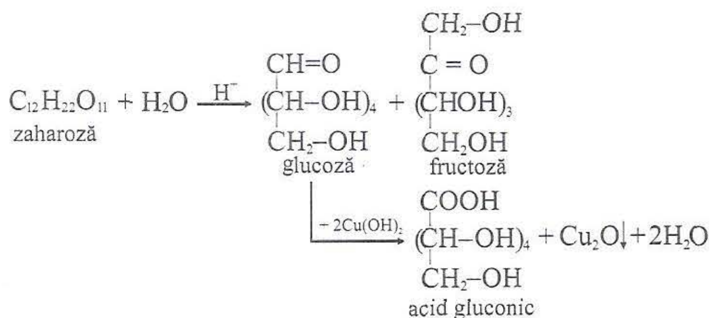


Fig. 35. Structura zaharinei (E 954)



Soluția rezultată la *hidroliza zaharozei* are caracter reducător datorită glucozei, capabilă să se oxideze în prezența reactivului Fehling.

Zaharoza este folosită în special datorită gustului dulce. Hiperglicemia (creşterea cantității de glucoză în organism) apare datorită consumului exagerat de zaharoză; ca urmare apar boli ale organismului cum ar fi: diabet, obezitate, boli cardiovasculare etc. Pentru evitarea acestora, se interzice consumul de zaharoză şi înlocuirea ei cu îndulcitori sintetici (fig. 36).

Substanța	Cod aditiv
1. Sorbitol	E 420
2. Manitol	E 421
3. Aspartan	E 951
4. Acid ciclamic	E 952
5. Taumatin	E 957

Fig. 36. Îndulcitori sintetici

III.3.3. POLIZAHARIDE

Polizaharidele se găsesc atât în plante, cât şi în organismele animale, având o mare importanță biologică.

Polizaharidele sunt compuşi organici macromoleculari formaţi dintr-un număr mare de resturi de monozaharide, unite prin legături glicozidice.

Anul trecut aţi învăţat despre obţinerea şi importanţa celor mai răspândite polizaharide: amidonul şi celuloza.

AMIDONUL

• ***Structură***

Rezerva energetică a plantelor o reprezintă amidonul. El se găseşte localizat în diverse părţi ale plantelor (seminţe, fructe, frunze, rădăcini etc.).

Formulă moleculară: $(C_6H_{10}O_5)_n$, unde n = 300 ÷ 36 000

Amidonul este o polizaharidă formată din 2 componente: *amiloza* (circa 20%) şi *amilopectina* (circa 80%). Ambele polizaharide conţin *resturi de α-glucoză*. Amiloza are structură filiformă (fig. 37) deoarece resturile de monozaharidă se leagă în poziţiile 1-4.

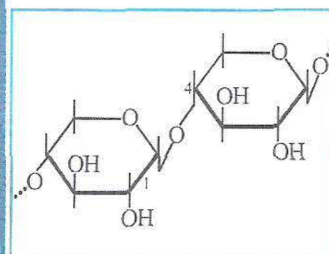


Fig. 37. Structura amilozei

Amilopectina are structura ramificată, resturile de α-glucoză fiind unite prin legături glicozidice în poziţiile 1-4, dar şi 1-6 (fig. 39).

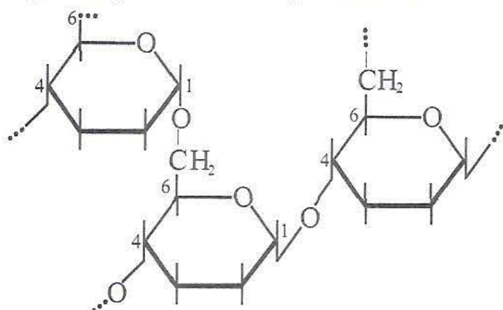


Fig. 39. Structura amilopectinei

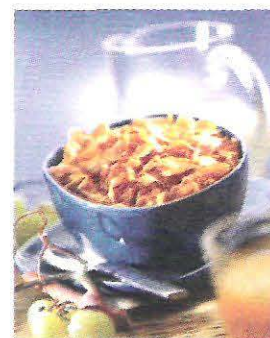


Fig. 38. Alimente care conţin amidon

Activitate independentă

Ai studiat în clasa a X-a lecţia „Amidonul". Arată care sunt proprietăţile fizice şi utilizările amidonului.

• ***Hidroliza enzimatică a amidonului***

Amidonul este hidrolizat enzimatic în prezenţa enzimelor numite *amilaze*. Aceste enzime se găsesc în toate ţesuturile în care se află amidon.

Tabelul următor arată cum se clasifică amilazele şi rolul principal pe care acestea îl au în procesul de hidroliză.

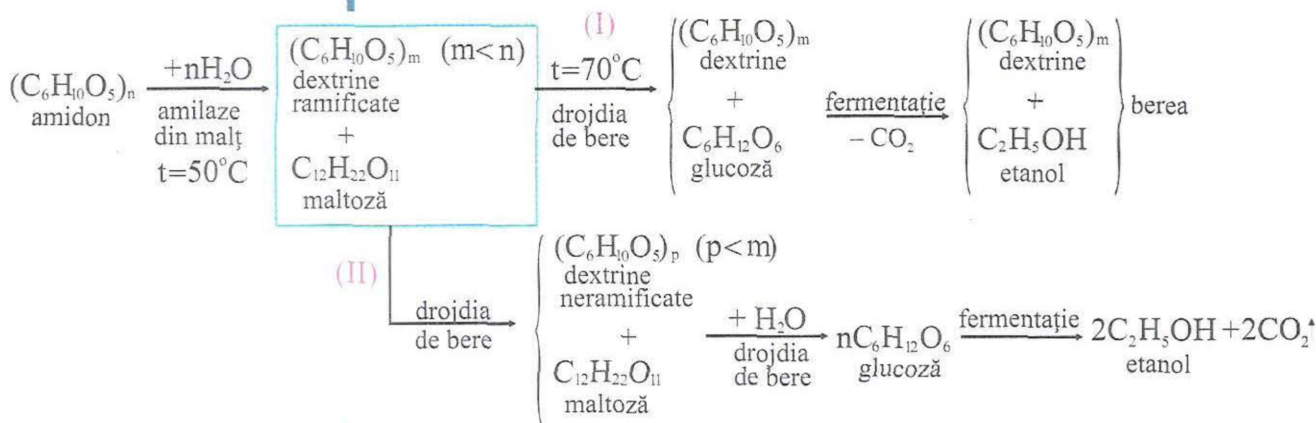
Tip amilază	Rol
α-amilaza (dextrinogenă) este inactivă la pH = 3–3,5	– atacă legăturile glicozidice în orice punct al lanţului macromolecular; – formează la hidroliză dextrine ramificate;
β-amilaza (zaharogenă) este inactivă la t ≥ 70° C	– desprinde începând de la capete câte o moleculă de maltoză atât în amiloză, cât şi în amilopectină, atacând legăturile 1-4; – în amilopectină poate desprinde moleculele de maltoză până în punctele de ramificare; – formează la hidroliză amestec de maltoză şi dextrine.

Ştiaţi că ...

– malţul se foloseşte în industrie la hidroliza amidonului şi se obţine din bobul de orez încolţit?

Pentru ruperea legăturilor glicozidice din punctele de ramificare (1-6) este necesară prezenţa la hidroliză a enzimelor specifice de deramificare, care se găsesc de exemplu în muşchi şi în drojdia de bere.

Următoarea schemă prezintă procedeele industriale de hidroliză enzimatică a amidonului cu obţinere de bere (I) şi alcool (II).



Dextrinele sunt produse de hidroliză parţială a amidonului. În procedeul de fabricare a berii, amestecul de dextrină şi maltoză este încălzit la 70° C pentru distrugerea β-amilazei. Astfel o parte din dextrine nu vor fi hidrolizate şi vor rămâne în final, dând berii consistenţa şi gustul caracteristic.

CELULOZA

• *Structură*

Polizaharida care asigură rezistenţa mecanică a planelor este celuloza.

Formulă moleculară: $(C_6H_{10}O_5)_n$, unde n = 300 ÷ 3 000

Celuloza conţine un număr foarte mare de resturi de β-glucoză legate în poziţiile 1-4. Macromoleculele de celuloză au structură filiformă, cu 3 grupări hidroxil rămase libere pe fiecare rest de monozaharidă (fig. 40).

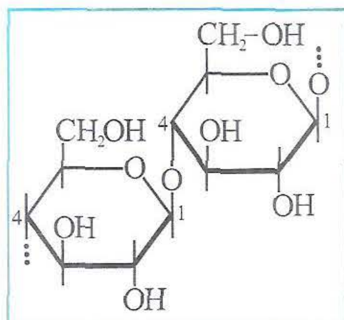


Fig.40. Structura celulozei

Celuloza formează fibre în care lanţurile macromoleculare sunt unite între ele prin legături de hidrogen. Existenţa acestor legături între macromolecule conferă celulozei o rezistenţă mecanică foarte mare. Cu cât valoarea lui n în formula moleculară este mai mare (fig. 41), cu atât proprietăţile celulozei sunt mai bune.

Valori n	Sursa de celuloză
500 – 1250	lemn
1200 – 1300	bumbac
100 – 500	vâscoză

Fig.41. Valorile n corespunzătoare formulei celulozei obţinute din diverse surse

Activitate independentă

Recapitulează noţiunile despre celuloză învăţate anul trecut şi răspunde cerinţelor de mai jos.

a. Ce proprietăţi fizice are celuloza?

b. Cum se obţine hârtia din celuloză?

• ***Prelucrarea celulozei***

Celuloza obţinută din bumbac este formată din fire suficient de lungi pentru a putea fi toarse. Firele din celuloza extrasă din lemn sunt scurte şi trebuie „lipite“ pentru a putea fi toarse, obţinându-se astfel mătasea vegetală.

Datorită prezenţei celor 3 grupe –OH libere, celuloza poate da reacţii de esterificare, eterificare etc., cu toate că nu are o reactivitate mare.

**Esterificarea* celulozei este o reacţie de substituţie. Se poate esterifica fie cu acizi minerali (ex. HNO_3), fie cu acizi organici (ex. CH_3COOH).

$$\left[C_6H_7O_2 \begin{matrix} OH \\ -OH \\ OH \end{matrix} \right]_n + 3nHONO_2 \xrightarrow[-3nH_2O]{} \left[C_6H_7O_2 \begin{matrix} ONO_2 \\ -ONO_2 \\ ONO_2 \end{matrix} \right]_n$$

celuloză — nitraţi de celuloză

**Nitraţii de celuloză* sunt folosiţi la obţinerea pulberii fără fum, a maselor plastice (ex. celuloidul) şi a vopselelor şi lacurilor cu luciu puternic şi uscare rapidă.

Fig. 42. *Înainte filmele fotografice erau fabricate din celuloid*

$$\left[C_6H_7O_2 \begin{matrix} OH \\ -OH \\ OH \end{matrix} \right]_n + 3nCH_3COOH \xrightarrow[-3nH_2O]{} \left[C_6H_7O_2 \begin{matrix} OCOCH_3 \\ -OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{matrix} \right]_n$$

acetaţi de celuloză

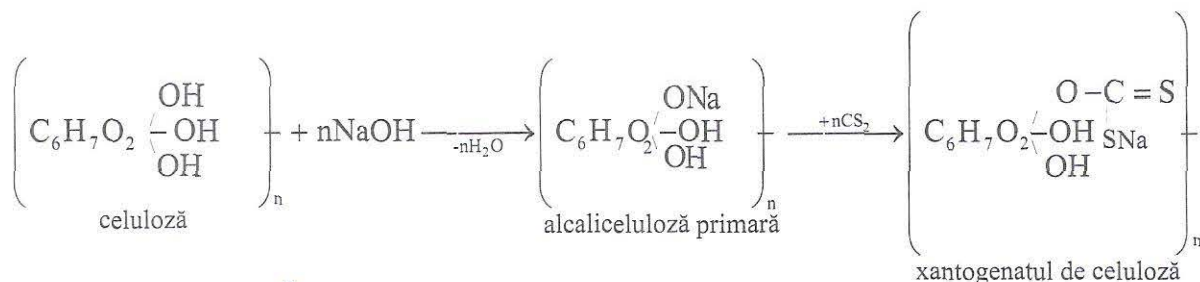
Reacţia decurge mai uşor dacă se foloseşte anhidridă acetică, de aceea celuloza se tratează cu un amestec de acid acetic şi anhidridă acetică.

**Acetaţii de celuloză* se pot obţine şi prin tratarea celulozei cu *clorură de acetil* sau cu *anhidridă acetică*. Acetaţii de celuloză sunt utilizaţi pentru obţinerea maselor plastice şi a fibrelor de mătase artificială.

Mătasea acetat se obţine în urma filării la cald a unui amestec format din acetaţi de celuloză şi acetonă. Fibrele obţinute pe această cale au o rezistenţă mecanică redusă ($n = 200 \div 250$).

**Mătasea vâscoză* este mătasea arficială cu rezistenţă mecanică mai mare. Se obţine prin tratarea celulozei cu o soluţie de NaOH. Amestecul de componente obţinute reacţionează cu sulfura de carbon (CS_2).

Fig. 43. Îmbrăcăminte de vâscoză



$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}OH\\-OH\\OH\end{matrix}\right]_n + nNaOH \xrightarrow[-nH_2O]{} \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}ONa\\-OH\\OH\end{matrix}\right]_n \xrightarrow{+nCS_2} \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}O-C=S\\-OH\quad SNa\\OH\end{matrix}\right]_n$$

celuloză — alcaliceluloză primară — xantogenatul de celuloză

Xantogenatul de celuloză amestecat cu soluţie concentrată de NaOH este filat la rece printr-o baie soluţie de H_2SO_4. Astfel este distrus şi se regenerează celuloza sub formă de fire lungi şi CS_2(care se refoloseşte în proces). Se obţine *mătasea vâscoză*.

Mătasea acetat şi mătasea vâscoză fac parte din categoria fibrelor artificiale (vegetale).

Fibrele de mătase artificială sunt mai rezistente chimic, decât fibrele naturale. Puterea de colorare a acestora este mai mare şi în plus sunt mult mai ieftine. Acestea sunt câteva din motivele pentru care majoritatea confecţiilor sunt realizate din fibre artificiale în detrimentul fibrelor naturale.

SUMAR

• Zaharidele sunt compuşi organici cu funcţiune mixtă carbonil şi hidroxil.

• Cele mai importante monozaharide sunt glucoza şi fructoza; reprezentarea structurii acestora se face folosind formule liniare, ciclice şi de perspectivă.

• Anomerii monozaharidelor diferă prin poziţia hidroxilului glicozidic faţă de hidroxilul C_4.

• Glucoza are caracter reducător, pe când fructoza nu are, fiind o cetoză.

• Dizaharidele cu legătura eterică formată între 2 hidroxili glicozidici nu au caracter reducător (ex. zaharoza), pe când cele care au legătura carbonilică între un hidroxil glicozidic şi unul neglicozidic sunt reducătoare (ex. maltoza).

• Amidonul este format din amiloză şi amilopectină şi este folosit în multe domenii: alimentaţie, băuturi alcoolice etc.

• Celuloza este o zaharidă cu rol mecanic, în plante fiind constituită din fibre; se foloseşte la obţinerea hârtiei, fibrelor artificiale, maselor plastice, lacurilor şi emailurilor etc.

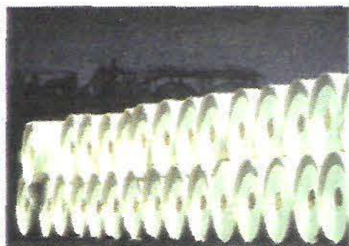


Fig. 44. Celuloza este materia primă de bază la obţinerea hârtiei

Sugestii de proiecte

• Dulciurile reprezintă un aliment mult utilizat de oameni, la ora actuală. Consumul exagerat al acestora produce mari probleme de sănătate. Soluţia este fie reducerea consumului, fie folosirea unor dulciuri obţinute din surse naturale. Alcătuieşte un material în care să prezinţi colegilor „alternative sănătoase" la consumul de dulciuri.

• Combustibilii obţinuţi din petrol devin din ce în ce mai scumpi. Recent se foloseşte ca înlocuitor al acestora etanolul obţinut din celuloză. Consultă internet-ul şi găseşte detalii despre tehnologia respectivă. Informaţiile obţinute pot reprezenta sursa de alcătuire a unui referat pe care îl poţi prezenta colegilor tăi.

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Asociază zaharidelor din coloana A, caracteristicile corespunzătoare acestora din coloana B.

A	B
1. Zaharoza	a. polizaharidă cu caracter reducător;
2. Celuloza	b. se colorează în albastru cu iodul;
3. Amiloza	c. dizaharidă cu legătură dicarbonilică;
4. Amilopectina	d. are o structură ramificată;
5. Glucoza	e. conţine resturi de β-glucoză;
	f. monozaharidă cu caracter reducător.

2. a. Scrie structurile următoarelor dizaharide:

– maltoza ce provine din α-glucoză şi are caracter reducător;

– gentobioza care conţine 2 resturi de α-glucoză legate între hidroxilii $C_1 - C_6$.

– celobioza care provine din 2 molecule de β-glucoză cu legătură monocarbonilică.

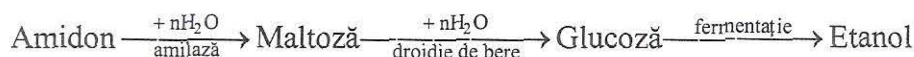
b. Indică o modalitate de evidenţiere a caracterului chimic al dizaharidelor date.

3. Gentianoza este o trizaharidă nereducătoare, izolată din genţiana galbenă. Sub acţiunea enzimelor, la hidroliză formează o moleculă de glucoză şi una de zaharoză.

a. Calculează compoziţia procentuală a trizaharidei.

b. Propune o structură a gentianozei, folosind formule de perspectivă.

4. a. Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare schemei:



$$\text{Amidon} \xrightarrow[\text{amilază}]{+nH_2O} \text{Maltoză} \xrightarrow[\text{drojdie de bere}]{+nH_2O} \text{Glucoză} \xrightarrow{\text{fermentaţie}} \text{Etanol}$$

b. Ce volum de soluţie de etanol ($\rho = 0,92$ g / cm^3) se obţine din 36 kg amidon de puritate 90%, la un randament global al reacţiilor de 70%?

5. Glucoza se obţine industrial prin hidroliza amidonului în prezenţă de HCl.

a. Scrie ecuaţia reacţiei de obţinere a glucozei din amidon.

b. Ce cantitate de porumb care conţine 68% amidon, este necesară obţinerii a 10 kg glucoză de puritate 75%?

c. Câtă zaharoză (în kg) e necesară formării prin hidroliză a cantităţii de glucoză de la pct. b?

***6. Celuloza este o polizaharidă cu caracter nereducător.**

a. Motivează caracterul nereducător al celulozei.

b. Scrie ecuaţia reacţiei de esterificare a celulozei cu anhidridă acetică în raport molar 1 : 3.

c. Calculează procentul de azot în produsul reacţiei de esterificare în care celuloza şi acidul acetic se află în raport molar 1 : 2.

d. Enumeră cel puţin câte două utilizări pentru substanţele obţinute în reacţiile de pct. b şi c.

***7. Prin reducerea fructozei se obţin doi enantiomeri.**

a. Scrie ecuaţia reacţiei date şi identifică substanţele obţinute.

b. Găseşte numărul atomilor de C chiral din fiecare enantiomer.

c. Ce volum de H_2 la 100° C şi 1,5 atm este necesar hidrogenării fructozei cu $\eta = 70\%$, dacă se obţin 14,52 g dintr-un enantiomer?

d. Precizează o utilizare pentru enantiomerii daţi.

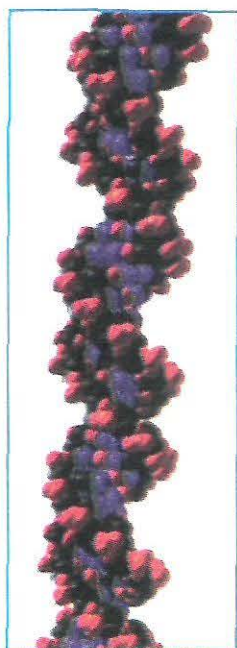
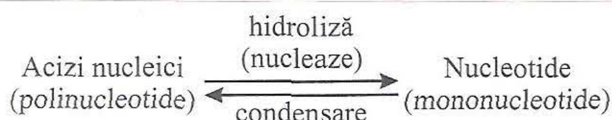


Fig. 45. Modelul structural al ADN-ului

III.4. ACIZI NUCLEICI

Acizii nucleici sunt componente de bază ale celulelor vii, care au o mare capacitate *de a se reproduce* şi deci de a transmite caractere ereditare. Totodată acizii nucleici *asigură sinteza biologică a proteinelor.*

Acizii nucleici sunt compuşi macromoleculari, iar unităţile lor structurale (monomerii) se numesc *nucleotide.*



O nucleotidă este formată din:

- o bază azotată;
- o monozaharidă de tip pentoză;
- un rest de acid fosforic esterificat cu unul din hidroxilii pentozei.

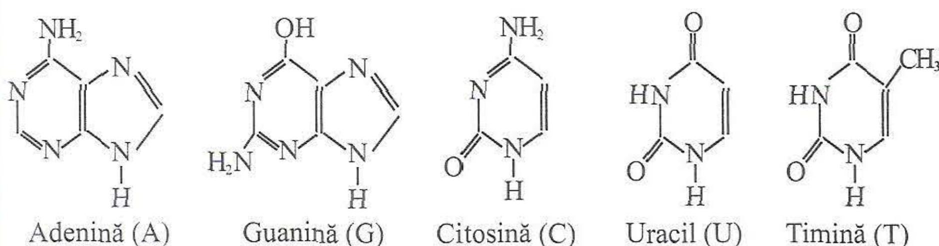


Fig. 47. Formule structurale ale bazelor azotate din acizii nucleici

Reacţiile care stau la baza formării unei nucleotide din componentele sale sunt:

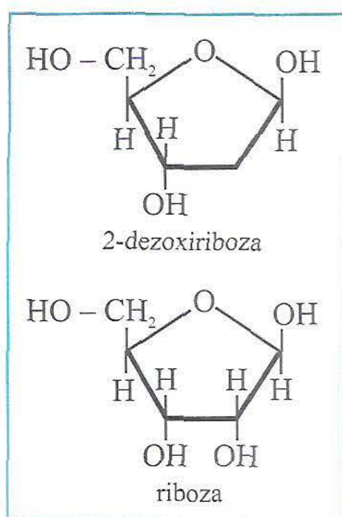
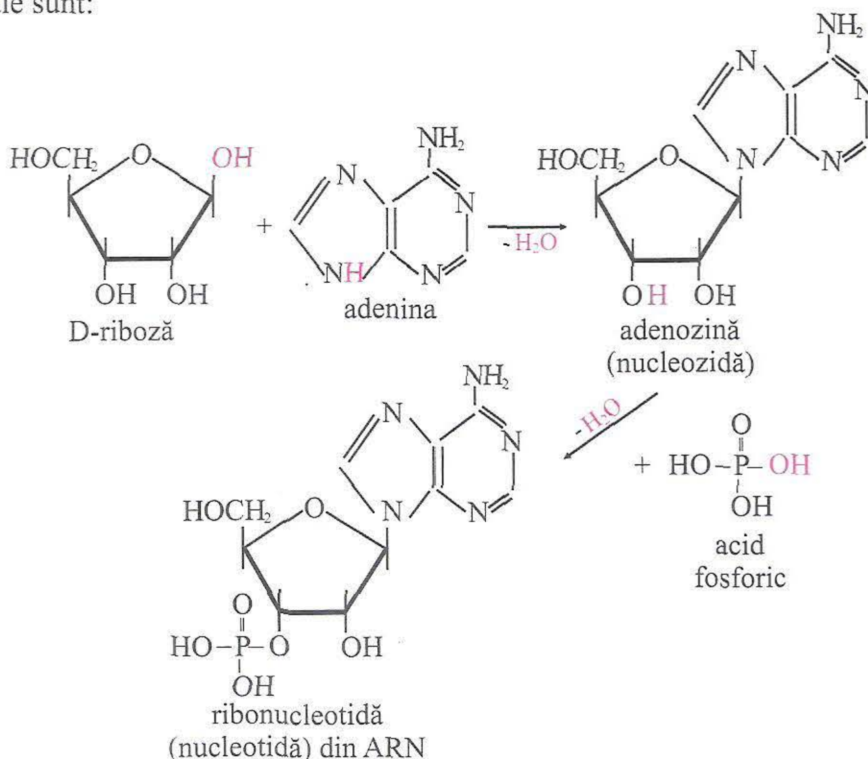


Fig. 46. Formule structurale ale pentozelor din acizii nucleici



Tabelul următor arată clasificarea acizilor nucleici şi caracteristicile structurale ale acestora.

I. Acidul dezoxiribonucleic (ADN)	II. Acidul ribonucleic (ARN)
• Se găseşte în nucleele celulelor. • O nucleotidă conţine: – monozaharidă: 2-dezoxi-D-riboza; – o bază azotată: adenina (A), guanina (G), citosina (C) sau timina (T); – un rest de acid fosforic.	• Se găseşte în plasma celulară. • O nucleotidă conţine: – monozaharidă: D-riboză; – o bază azotată: adenina (A), guanina (G), citosina (C) sau uracilul (U); – un rest de acid fosforic.

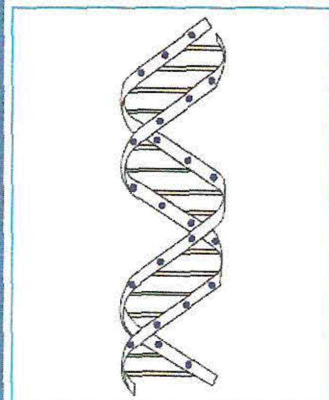


Fig. 49. Dubla elice a ADN-ului

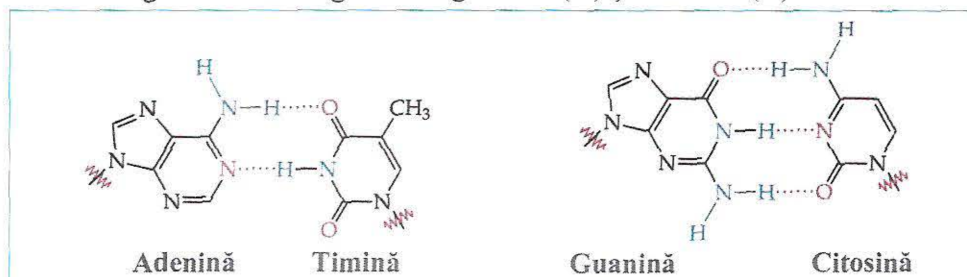
Macromoleculele de ADN conţin de la câteva mii până la câteva milioane de resturi de mononucleotide. La microscop macromoleculele apar sub formă de fire lungi, orientate.

Studii de structură au arătat că o macromoleculă de ADN este formată din două catene (fibre) paralele. Resturile plane de baze azotate sunt perpendiculare pe axa fibrei, iar inelele de pentoze sunt în planuri paralele cu axa fibrei. Ambele catene sunt răsucite sub formă de elice dublă spre dreapta, fiecare spiră fiind alcătuită din 10 nucleotide.(fig. 49)

În modelul de structură propus, *cele două elice sunt orientate cu resturile de pentoză şi de fosfat spre exterior, iar cu resturile de baze azotate spre interior.* Între resturile de baze azotate există legături de hidrogen astfel:

– două legături de hidrogen între adenină (A) şi timină (T);

– trei legături de hidrogen între guanină (G) şi citosină (C).



Ştiaţi că ...

– structura dublei elice a ADN-ului a fost formulată prima dată de James Watson şi Francis Crick în 1953?

Unui rest de adenină (A) dintr-o elice îi corespunde doar un rest de timină (T) din cealaltă elice; unui rest de guanină (G) îi corespunde totdeauna un rest de citosină (C). Cum corespondenţa între bazele azotate dintre spirele paralele se limitează doar la două posibilităţi (A:::T şi G:::C), *înseamnă că unei anumite succesiuni a bazelor azotate dintr-o catenă, îi corespunde o succesiune bine determinată în cealaltă catenă.*

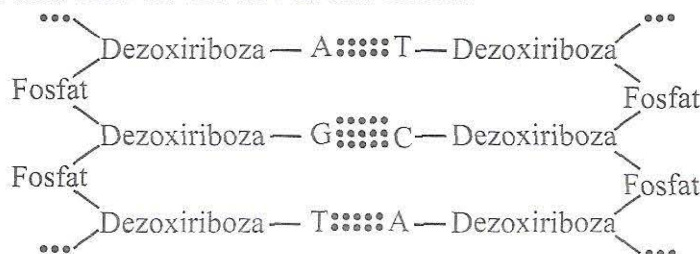


Fig. 48. Împerecherea dintre bazele azotate din catenele paralele din dubla elice ADN



Fig. 50. Cromozomi într-o celulă divizată

Cromozomii (fig. 50) sunt părți componente ale nucleelor celulelor, cu rol deosebit în ereditate. Anumite caractere ereditare sunt localizate pe segmente bine delimitate ale cromozomilor numite *gene*. Un cromozom constă dintr-o dublă elice de ADN.

Genele reprezintă sediul informațiilor genetice și îndeplinesc dublu rol:

– fie transmit informațiile genetice noului ADN format în procesul de *duplicare* (conservarea informației);

– fie informațiile genetice sunt transmise acizilor ARN, implicați în *sinteza proteinelor* specifice fiecărui țesut (utilizarea informației).

Informația conținută într-o elice dublă de ADN constă dintr-o succesiune exactă a perechilor de baze azotate.

Macromoleculele de ADN au proprietatea de a se duplica (reproduce).

Duplicarea ADN-ului are loc în prezența unei enzime numită *polimerază*. În acest proces cele două elice ale ADN-ului se despart și fiecare reprezintă o matrice pentru o nouă elice. Cele două duble elice nou alcătuite, sunt formate fiecare dintr-o elice nouă și una veche (fig. 51).

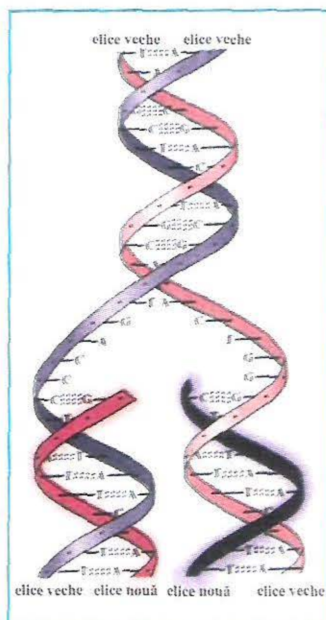


Fig. 51. Duplicare ADN

Acidul ribonucleic (*ARN*) se găsește în citoplasmă sub mai multe forme:

1) o formă solubilă cu greutate moleculară mică numită ARN-mesager (ARNm), cu rol în a copia informația genetică de pe o catenă a ADN-ului din nucleu; procesul se numește *transcripție*;

2) o formă care transportă informația genetică – aminoacizii la ribozomi numită ARN de transfer (ARNt); procesul se numește *translație*;

3) o formă insolubilă, cu greutate moleculară mare, localizată în ribozomi – particule din citoplasmă la nivelul cărora au loc sinteze de proteine (ARNr).

Macromoleculele de ARN apar sub formă de catene simple și nu compuse ca la ADN.

Acizii nucleici au rol esențial în biosinteza proteinelor alături de un număr mare de enzime. Biosinteza proteinelor începe în nucleele celulelor și se termină în citoplasmă.

Așa cum am spus nucleele celulelor conțin ADN, iar anumite segmente ale elicei duble ale ADN-ului (gene), conțin informații care trebuie transmise în citoplasmă la acizii ARN, care participă la formarea proteinelor. Informațiile care asigură transmiterea caracterelor ereditare alcătuiesc *codul genetic*.

În concluzie, în nucleele celulelor are loc transcrierea codului genetic de pe segmentele de ADN din gene, pe o catenă de ARN mesager (ARNm). Acesta trece în citoplasmă, reprezentând tiparul de sinteză pentru proteina respectivă. La „construcția" proteinei participă și celelalte feluri de ARN (de transfer, ribozomal).

III.5. PROCESE METABOLICE ŞI OBŢINEREA DE ENERGIE



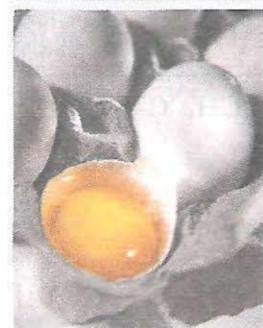


Fig. 52. *Alimente cu un conţinut ridicat de proteine*

Componentele de bază ale alimentaţiei umane sunt proteinele, glucidele şi grăsimile.

Alimentele care conţin proteine (lapte, carne, ouă, legume etc.), prin digestie se transformă în aminoacizi. În prezenţa enzimelor, aminoacizii se transformă în proteine cu rol de biocatalizatori (hormoni, anticorpi, virusuri etc.) în organismele animale. Alimentele energetice sau „combustibilii" organismului sunt acelea care conţin în principal grăsimi şi glucide.

GRĂSIMILE

Grăsimile sunt amestecuri eterogene ale căror componente principale sunt esterii glicerinei cu acizii graşi numiţi gliceride. Grăsimile naturale sunt componente de bază în existenţa organismelor vii şi sunt cunoscute sub numele de *lipide*.

Activitate independentă

În clasa a X-a ai studiat lecţia „Grăsimi". Recapitulează noţiunile şi răspunde cerinţelor de mai jos.

- Scrie structurile glicerideIor: dipalmito-oleina, distearo-palmitina.
- Care sunt sursele obţinerii grăsimilor în natură?
- În ce domenii industriale sunt utilizate grăsimile?

• *Hidroliza enzimatică a grăsimilor*

Alături de zaharide, grăsimile au rol important în producerea de energie necesară existenţei organismelor animale. De menţionat că surplusul de grăsimi poate fi depozitat ca rezervă în organism, sub formă de ţesut adipos.

În procesul de digestie a alimentelor, are loc *hidroliza grăsimilor,* în prezenţa enzimelor numite *lipaze*. Aceste enzime se găsesc în mai toate organele. De exemplu cele mai multe lipaze se află în ficat, dar şi în salivă, suc pancreatic şi intestinal etc. Acizii graşi obţinuţi în urma hidrolizei enzimatice a grăsimilor străbat pereţii intestinului subţire. Dacă nu sunt oxidaţi la nivelul celulelor, acizii graşi se recombină cu glicerina, formându-se gliceride sau fosfatide care se depun sub formă de ţesut adipos.

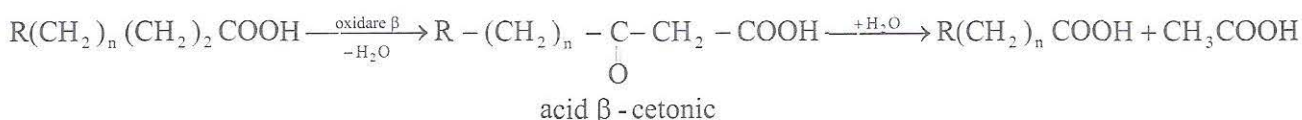


Fig. 53. *O dietă echilibrată presupune un consum de alimente pe bază de proteine, glucide, grăsimi*

• *Oxidarea metabolică a grăsimilor*

Acizii graşi naturali sunt oxidaţi în organismele animale până la CO_2, H_2O şi energie. Procesul este complicat şi urmează mai multe stadii.

Prima etapă se referă la un atac al catenei acizilor graşi în poziţie β faţă de gruparea carboxil – *oxidare* β. Se formează un acid β-cetonic, care în prezenţa apei trece într-un nou acid şi acid acetic.



$$R(CH_2)_n(CH_2)_2COOH \xrightarrow[-H_2O]{oxidare\ \beta} R-(CH_2)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH \xrightarrow{+H_2O} R(CH_2)_nCOOH + CH_3COOH$$

acid β - cetonic

Noul acid format suferă un proces similar până la acidul acetilacetic $CH_3-CO-CH_2-COOH$. Oxidarea β este un ansamblu de procese care presupun adiții și eliminări de H_2 și H_2O, procese care au loc în prezența unui sistem enzimatic numit *coenzima A*.

Acidul acetilacetic este oxidat în țesuturi, în special în mușchi, până la CO_2 și H_2O. Toate procesele amintite sunt procese oxidative, însoțite de eliberare de energie. Aceasta este folosită de organismele vii pentru dezvoltare, mișcare, gândire etc.

GLICOGEN

Glicogenul sau „amidonul animal" este o polizaharidă alcătuită din resturi de α-glucoză.

Structura glicogenului seamănă cu cea a amilopectinei, însă este mult mai ramificată decât a acesteia. În formula $(C_6H_{10}O_5)_n$, corespunzătoare glicogenului, n are valori mult mai mari.

Glicogenul se sintetizează la nivelul ficatului unde se depune. Celula hepatică transformă excesul de glucoză din sânge în glicogen, care se depune sub formă de rezervă energetică. Când organismul are carențe în glucoză, glicogenul este hidrolizat pentru acoperirea necesarului de zaharide.

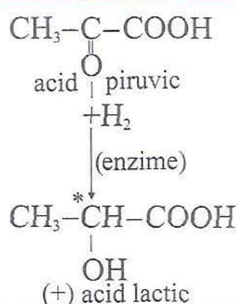


Fig. 54. Hidrogenarea acidului piruvic

• *Oxidarea metabolică a zaharidelor*

Degradarea biochimică a zaharidelor în organismele vii este un proces permanent. Organismele animale transformă biochimic zaharidele numai sub formă de glicogen. De aceea acest proces se numește *glicoliză*.

Procesul de glicoliză începe în mușchi și în alte țesuturi animale, prin detașarea unui rest de glucoză de la marginea catenei de glicogen. Glucoza obținută este transformată în urma unui șir de reacții, sub acțiunea unor enzime, în acid piruvic.

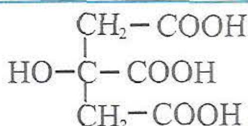
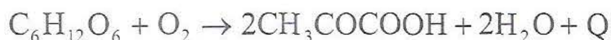


Fig. 55. Structura acidului citric



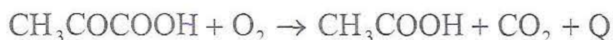
$$C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow 2CH_3COCOOH + 2H_2O + Q$$

Acidul piruvic participă la o serie de procese chimice.

a. Dacă mușchiul este supus unui efort prelungit, în absența O_2, acidul piruvic se hidrogenează la acid lactic (dextrogir) (fig. 54). Acesta se depune și într-o anumită concentrație provoacă dureri caracteristice (febra musculară).

b. În prezența O_2, acidul piruvic este oxidat complet la CO_2 și H_2O, pe diverse căi.

c. O parte din acidul piruvic suferă procese de *decarboxilare oxidativă* în prezența unui sistem de enzime, cea mai importantă fiind *coenzima A*. Se formează acid acetic și o anumită cantitate de căldură, alături de CO_2:



$$CH_3COCOOH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + Q$$

d. Însă o cantitate importantă de acid piruvic se transformă în acid citric. În organismul animal acidul citric participă la un ansamblu de procese (în special degradări și sinteze), cunoscute sub numele de *ciclul acidului citric sau ciclul Krebs*. Analizând procesele complexe care au loc în acest caz, se pot face următoarele constatări:

Știați că ...

– prin arderea unui mol de glucoză în bomba calorimetrică se degajă 686 kcal?

– randamentul de utilizare a energiei degajate, de către organismul animal este cu 67% superior altor dispozitive?

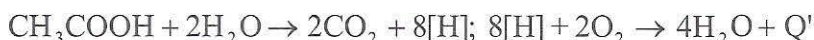
– are loc transformarea unor intermediari în grăsimi, aminoacizi etc.;

– se consumă o cantitate mare de apă;

– în multe etape se eliberează CO_2; acesta împreună cu CO_2 obţinut din decarboxilarea acidului piruvic, se elimină prin respiraţie;

– sunt puşi în libertate atomi de hidrogen, care sunt oxidaţi până la apă. Procesele sunt însoţite de o cantitate foarte mare de energie.

Reacţia globală a ciclului Krebs:



$$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8[H];\ 8[H] + 2O_2 \rightarrow 4H_2O + Q'$$

Dacă se face bilanţul energetic al procesului global de oxidare a unui mol de glucoză (sub formă de glicogen) până la CO_2, s-a constatat că se generează o cantitate de energie de 460 kcal. Aceasta este utilizată de organism fie pentru noi sinteze biochimice, fie sub formă de lucru mecanic.

Vârsta	Nevoi calorice (Kcal)
Copii şcolari	1000-3000
Adolescenţi	2000-3000
Femei (inactive)	2000
Femei active	2300-4000
Bărbaţi (inactivi)	2500
Bărbaţi activi	3000-5000
Vârstnici (bărbaţi, femei)	1000-2000

Fig. 56. Necesităţi calorice pe vârste şi grupe de oameni

• ***Importanţa oxidărilor în organismul uman***

Organismul uman are nevoie de energie pentru creştere, dezvoltare, gândire, mişcare etc. Cantitatea de căldură produsă de corp este rezultatul *oxidărilor alimentelor*, fiecare cu un aport caloric corespunzător.

Nevoile calorice depind de vârstă, sex, constituţie fizică, dar mai ales de volumul şi tipul activităţii profesionale prestate, adică de ocupaţie.

Tabelul din fig. 56 prezintă nevoile medii pentru persoane de diferite vârste. Se observă printre altele că necesarul de calorii este mult mai mare pentru oamenii activi. Însă s-a constatat că organismul uman consumă un anumit număr de calorii şi atunci când este în repaus.



Fig. 57. Exerciţiile fizice menţin constantă greutatea corpului

Oricum cert este că, dacă se consumă mai multe calorii decât sunt folosite în timpul activităţii zilnice, rezultatul va fi îngrăşarea; dacă se consumă mai puţine, rezultatul va fi slăbirea. De aceea pentru a menţine greutatea ideală, pentru o sănătate corespunzătoare, este necesar ca numărul caloriilor consumate să fie egal cu numărul caloriilor folosite.

În rândul oamenilor din ţările dezvoltate economic, există o tendinţă constantă spre obezitate. S-a constatat însă că aceştia consumă un număr mult mai mic de calorii decât acum 100 ani, însă modul lor de viaţă este mult mai sedentar. Astfel se pune în evidenţă importanţa mişcării ca factor determinant în menţinerea greutăţii optime.

Medicii şi nutriţioniştii atrag atenţia că cei care vor să-şi menţină o greutate constantă a corpului, pot să mănânce orice, atâta timp cât nu depăşesc numărul de calorii specificat.

Legumele, fructele şi alimentele cu conţinut mic de grăsimi sunt mult mai recomandate din punct de vedere nutriţional, faţă de cele bogate în glucide şi lipide. Cu alte cuvinte, cu cât alimentele au mai puţin calorii, cu atât se pot consuma în cantitate mai mare.





Fig. 58. Legumele şi fructele au un conţinut caloric redus

Alimentele, mai ales cele naturale, conţin substanţe chimice cu rol bine determinat în desfăşurarea normală a proceselor biochimice din organism. De aceea se recomandă o alimentaţie variată şi diversificată, în funcţie de necesităţile calorice ale fiecărui individ.

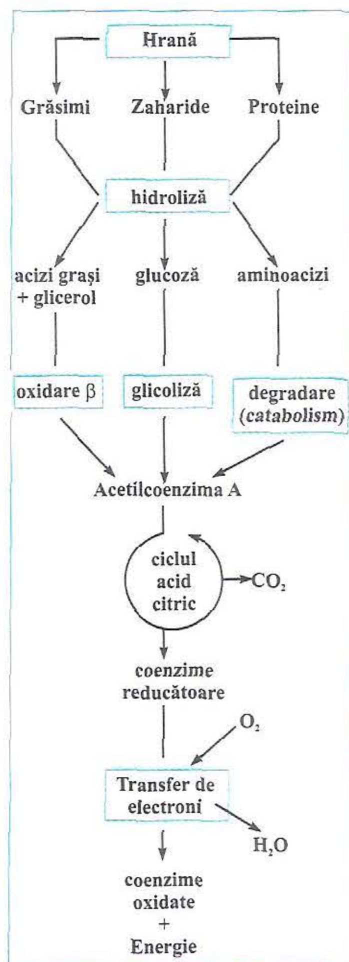


Fig. 59. Procesele metabolice din organismul uman și obținerea de energie

SUMAR

• O nucleotidă de ADN este formată din dezoxiriboză, un rest de bază azotată (adenină, guanină, citosină, timină) și rest de acid fosforic.

• O nucleotidă de ARN este alcătuită din riboză, un rest de bază azotată (adenină, guanină, citosină, uracil) și rest de acid fosforic.

• Macromoleculele de ADN sunt polinucleotide, care se prezintă sub forma unei elice duble: resturile de pentoze și cele de acid fosforic sunt orientate spre exterior, iar cele de baze azotate spre interior.

• Se formează două legături de hidrogen între adenină și timină și trei legături de hidrogen între citosină și guanină.

• Succesiunea bazelor azotate în macromoleculele de ADN este bine determinată și caracteristică oricărui individ.

• ADN-ul are rol în conservarea informației genetice (în ereditate), dar controlează și sinteza de noi proteine.

• ARN-ul preia informația genetică și sintetizează proteine noi din α-aminoacizi.

• „Combustibilii" organismelor vii sunt grăsimile și glucidele.

• După hidroliza grăsimilor, acizii grași obținuți sunt degradați până la CO_2, H_2O și energie în procesul de oxidare β.

• Oxidarea glucozei are loc sub formă de glicogen; glucoza se transformă în acid piruvic care fie suferă un proces de decarboxilare oxidativă, fie participă la un ansamblu de degradări sau sinteze (ciclul Krebs); toate acestea sunt însoțite de degajare de energie.

• Fig. 59 cuprinde schema proceselor de degradare a alimentelor în organismele animale.

Sugestii de proiecte

• Acizii nucleici sunt responsabili de reproducerea și sinteza proteinelor în organismele animale. Consultă materiale de biologie, de biochimie etc. și alcătuiește un material în care să prezinți formarea noilor proteine la nivel molecular.

• Populația țărilor dezvoltate se confruntă la ora actuală cu o problemă gravă de sănătate – obezitatea. Pe lângă aspectul neplăcut, această boală generează multe disfuncționalități ale organismului. Alcătuiește un referat în care să prezinți cele mai eficiente măsuri de combatere, dar mai ales de prevenire a obezității.

Exerciţii şi probleme aplicative

1. Identifică afirmaţiile adevărate şi corectează-le pe cele false.

– ADN-ul are rol în formarea de noi proteine, reprezentând criteriul de identificare al unui individ.

– ARN-ul prin moleculele sale, are proprietatea de a se duplica.

– În cadrul dublei elice a ADN-ului, resturile de pentoze sunt orientate spre exterior, iar resturile de baze azotate spre interior.

– Între resturile de adenină şi timină se formează 2 legături de hidrogen, ca şi între resturile de guanină şi citosină.

– Hidroliza grăsimilor decurge în prezenţa aceloraşi enzime, care catalizează şi oxidarea metabolică a lor.

– În procesul de oxidare metabolică a glucozei au loc numai procese de degradare, cu obţinere în final de CO_2 şi H_2O.

2. Completează pe caiet tabelul referitor la componentele acizilor nucleici, bifând în căsuţele corespunzătoare.

Acid nucleic	Riboză	Dezoxiriboză	Rest H_3PO_4	Adenină	Uracil	Citosină	Timină
ADN							
ARN							

3. Se consideră segmentul de elice de ADN de mai jos.



a. Indică cum se leagă componentele într-o elice de ADN.

b. Precizează natura şi numărul legăturilor care există între bazele azotate (C–G şi A–T).

c. Indică procesul de duplicare a ADN-ului din poziţia indicată de săgeţi.

4. Calculează:

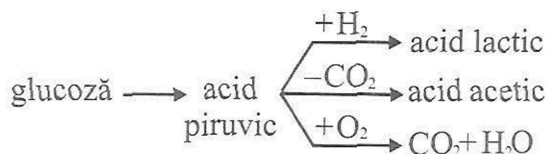
a. Compoziţia procentuală elementară a adeninei.

b. Raportul de masă al elementelor în riboză.

c. Procentul maxim de azot, care se găseşte în bazele azotate prezente în acizii nucleici.

d. Volumul de CO_2 rezultat la analiza elementară a 48g acid citric.

5. Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice prezentate în schema referitoare la oxidarea metabolică a glucozei.



6. Acidul acetilacetic este produsul final la oxidarea acizilor graşi rezultaţi din lipide.

a. Indică formula de structură şi denumirea IUPAC a acidului acetilacetic.

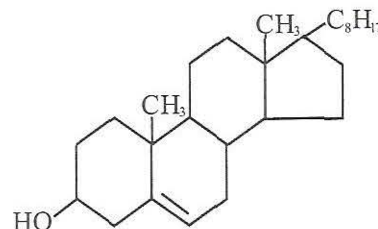
b. Indică particularităţile structurale ale acidului acetilacetic.

c. Scrie ecuaţia reacţiei de oxidare β prin care acidul gras corespunzător formează acid acetilacetic.

d. Ce volum de CO_2 se obţine la oxidarea metabolică a 50 mmoli acid acetilacetic, cu $\eta = 85\%$?

***7. Nevoia calorică zilnică a unui om este în medie de 2500 kcal. Ce cantitate de glucoză (în g) este necesară în oxidarea metabolică ce decurge cu $\eta = 67\%$, dacă la arderea glucozei în bomba calorimetrică se degajă 686 Kcal/mol?**

8. Colesterolul este o substanță responsabilă în mare măsură de bolile inimii.
Formula lui structurală este cea alăturată.
a. Precizează particularitățile structurale ale colesterolului.
b. Scrie reacțiile acestuia cu Br_2, H_2, CH_3COOH.
c. Află compoziția procentuală elementară.



TEST DE EVALUARE

1. Alege varianta corectă care să completeze corect fiecare dintre afirmațiile de mai jos.

- Amfionul alaninei prezintă o formă cationică în soluție :
  a. bazică; b. neutră; c. acidă; d. apoasă.
- Maltoza este o:
  a. polizaharidă; b. dizaharidă reducătoare; c. dizaharidă nereducătoare; d. enzimă.
- Acidul acetilacetic se obține prin:
  a. hidroliza unei gliceride; b. oxidare acid gras; c. hidroliză glicogen; d.oxidare glicogen.
- Macromoleculele de ADN suferă procesul de:
  a. transcripție; b.translație; c.oxidare β; d. duplicare.

2 p

2. Se consideră policondensatele naturale: A (keratină), B (amiloză), C (celuloză) și D (ARN).
a. Indică clasa de compuși din care face parte fiecare. **0,5 p**
b. Compară substanțele B și C din punct de vedere structural. **0,5 p**
c. Menționează natura produșilor rezultați la hidroliza totală a keratinei, respectiv ARN-ului. **0,5 p**
d. Precizează rolul celor patru substanțe în organismele vii. **0,5 p**

3. a. Scrie formulele structurale ale: A. α-alaninei; B. α-glucozei; C. adeninei; D. acid lactic; E. zaharozei. **1,5 p**

b. Modelează următoarele reacții:
– obținerea dipeptidelor mixte din α-alanină și serină;
– oxidarea glucozei cu reactiv Fehling;
– condensarea adeninei cu riboza;
– hidrogenarea acidului piruvic. **2 p**

c. Explică formarea elicei duble a ADN-ului. **1,5 p**

Notă: Se acordă 1 p. din oficiu.
Timp de lucru: 50 min.

Exerciții și probleme recapitulative

1. Alege afirmațiile adevărate și corectează-le pe cele greșite.

•Proteinele naturale formează prin hidroliză compuși care rotesc planul luminii polarizate.

*•Toți derivații halogenați se comportă asemănător în reacțiile de substituție.

*• Hidrochinona este o cetonă aromatică, iar acetofenona este un cetofenol.

*• Reducerea nitroderivaților este o metodă industrială de obținere a compușilor cu bazicitatea cea mai mare, din categoria aminelor.

• Acidul acetilsalicilic este un ester la gruparea hidroxil a acidului salicilic.

*• Bachelita este un solid termorigid obținut printr-o reacție de polimerizare.

*• Esterificarea celulozei în vederea obținerii „matăsii acetat“ se face cu anhidridă acidă, clorură acidă sau cu acid carboxilic.

• Structurile elicoidale ale proteinelor sunt determinate de existența legăturilor de hidrogen intra- și intermoleculare.

• Glicogenul este componentul din alimente, cu rol de catalizator în unele procese biochimice.

*• Agenții de dispersie folosiți pentru „umectarea“ fibrelor textile, în vederea colorării lor, se obțin și din etenă, printr-o succesiune de reacții.

• Legăturile de hidrogen dintre lanțurile macromoleculare componente ale ADN-ului se stabilesc între adenină și guanină, respectiv citosină și uracil.

2. Completează în caiet tabelul următor.

	glicerină	**anilină**	**formaldehidă**	**fenol**	**acid glutamic**	**acid acetilsalicilic**	**riboză**
Structură							
Natura grupelor funcționale							
Activitate optică							
Importanță practică							

***•3. Scrie succesiunea de reacții prin care, folosind ca materie primă unică substanța indicată, să obții produsul finit considerat.**

• CH_4 → propanonă

• C_2H_4 → clorură de benzoil

• C_2H_4 → acid α-hidroxifenilacetic

• CH_4 → carom 1500 (cauciuc Buna SS)

• CH_4 → tereftalat de dimetil

• CH_4 → α-alanină

• C_3H_8 → bachelită

• C_2H_4 → acid crotonic (2-butenoic)

4. Scrie ecuațiile următoarelor procese chimice, indicând condițiile de lucru și denumirile substanțelor implicate. Arată din ce categorie de reacție face parte fiecare proces chimic.

• obținerea izobutenei prin dehidrohalogenare;

*• eliminarea intermoleculară a apei în cazul etanolului;

*• obținerea acidului sulfanilic din anilină;

*• transformarea acetaldehidei în aldehidă crotonică;

*• reducerea fructozei;

• clorurarea în poziție alilică a 1-butenei;

• obținerea glicil-alaninei;

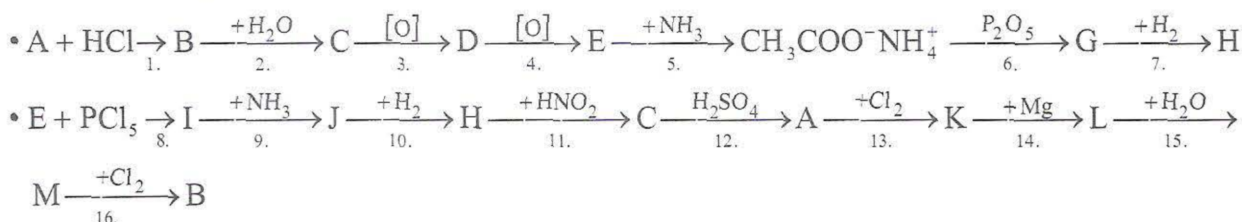
• hidrogenarea dioleopalmitinei;

- obţinerea 1,3-butadienei din 1,4-butandiol;
- *• reacţia dintre clorura de benzendiazoniu şi β-naftol;
- *• transformarea etanalului în etanol;
- esterificarea acidului salicilic cu etanol;
- hidroliza enzimatică a amidonului.

5. Completează în caiet tabelul de mai jos.

Substanţa chimică	Structură	Denumire IUPAC	Caracter chimic	Solubilitate în apă
1. Alcool benzilic				
2.		Acid o-hidroxibenzen carboxilic		
*3. p-toluidină				
4.				Hidrocarbură solubilă în apă în volume 1 : 1
*5.			Sare de sodiu a fenolului	
6. valină				

6. Determină substanţele şi scrie ecuaţiile reacţiilor chimice (1 ÷ 16) corespunzătoare următoarelor scheme:



$$\bullet\ A + HCl \xrightarrow[1.]{} B \xrightarrow[2.]{+H_2O} C \xrightarrow[3.]{[O]} D \xrightarrow[4.]{[O]} E \xrightarrow[5.]{+NH_3} CH_3COO^-NH_4^+ \xrightarrow[6.]{P_2O_5} G \xrightarrow[7.]{+H_2} H$$

$$\bullet\ E + PCl_5 \xrightarrow[8.]{} I \xrightarrow[9.]{+NH_3} J \xrightarrow[10.]{+H_2} H \xrightarrow[11.]{+HNO_2} C \xrightarrow[12.]{H_2SO_4} A \xrightarrow[13.]{+Cl_2} K \xrightarrow[14.]{+Mg} L \xrightarrow[15.]{+H_2O}$$

$$M \xrightarrow[16.]{+Cl_2} B$$

Identifică tipurile de reacţii chimice.

7. Un amestec de 800 mL soluţie aldehidă formică şi acid formic, în raport molar 3 : 1, reacţionează stoechiometric cu 50 g soluţie NaOH 40%.

a. Află concentraţiile molare ale componentelor în amestecul iniţial.

b. Ce volum de soluţie 0,318 g/mL de reactiv Tollens este necesar transformării aldehidei în acid formic?

c. Ce volum de soluţie acidă de $KMnO_4$ 0,2M este necesar oxidării acidului formic din amestecul rezultat la pct.b?

***8. Clorura de metil reacţionează cu amoniacul şi formează un amestec de amine mono-, di- şi trisubstituite în raport molar de 3 : 0,5 : 1. Cunoscând că rămâne la sfârşitul reacţiei 4,032 L NH_3 (c.n.) nereacţionat, în exces fiind cu 20%, calculează:**

a. raportul molar iniţial al reactanţilor;

b. masa amestecului de amine rezultat.

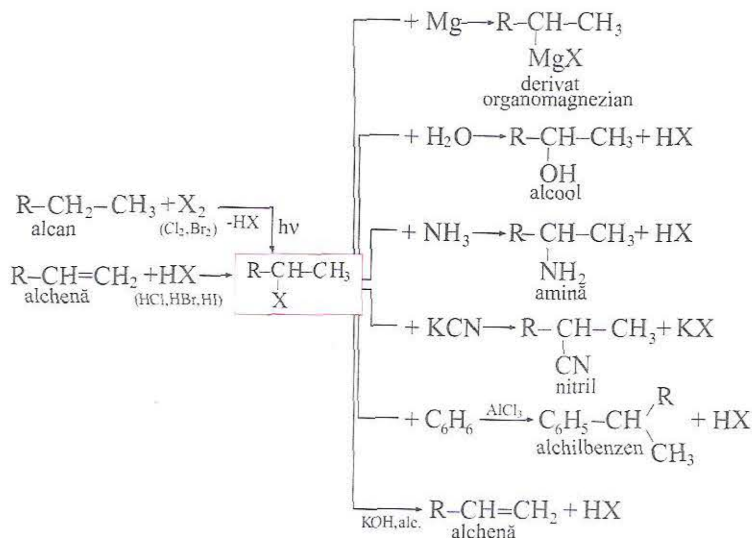
9. Amidonul care se găseşte în o tonă cartofi în proporţie de circa 20%, se separă cu randament de 75%. Prin hidroliza acidă a acestuia cu randament de 60%, se obţine glucoză. Jumătate din glucoză fermentează şi se obţine alcool soluţie 12%, iar restul se separă prin cristalizare şi se foloseşte în industria alimentară. Calculează:

a. volumul soluţiei alcoolice ($\rho = 1{,}089 g/cm^3$) obţinute, dacă randamentul fermentaţiei este 80%;

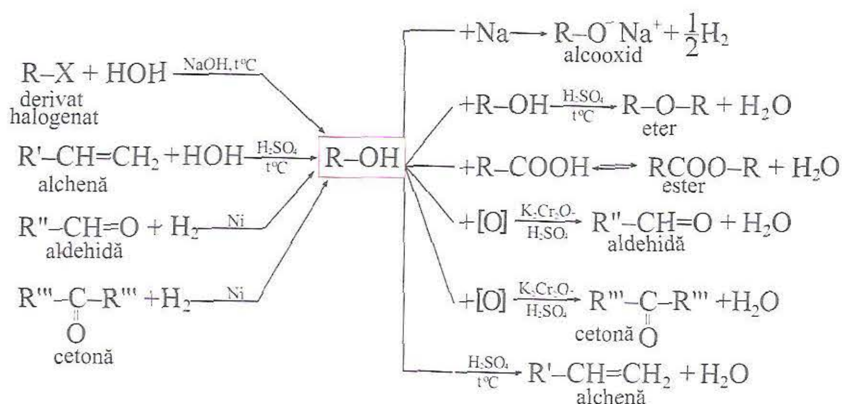
b. masa glucozei cristalizate de puritate 70% obţinută, dacă separarea se face numai în proporţie de 40%.

ANEXE

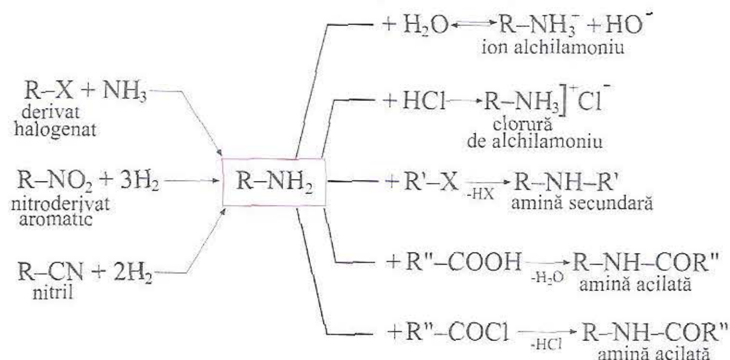
ANEXA 1. SCHEMA OBŢINERII ŞI REACŢIILOR DERIVAŢILOR HALOGENAŢI



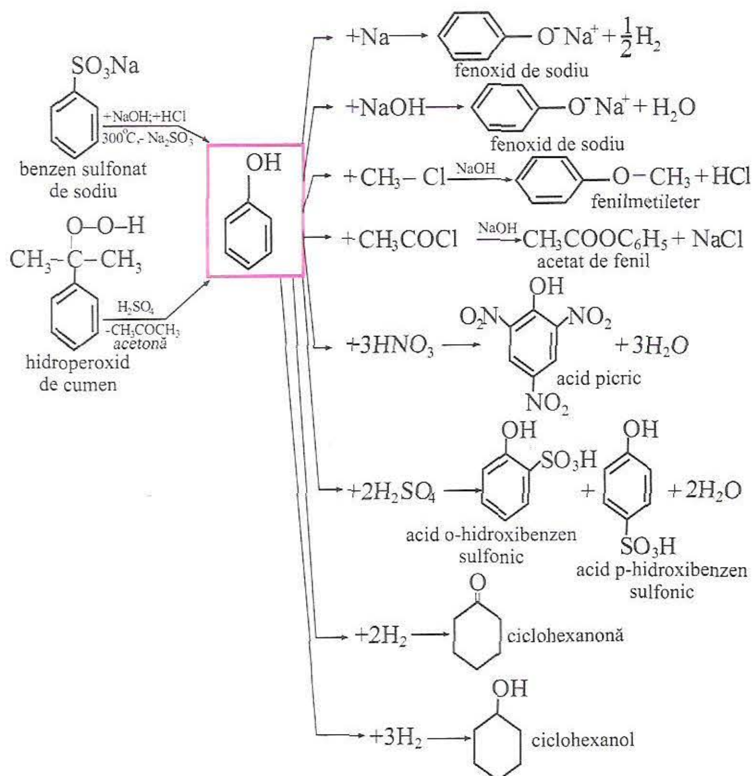
ANEXA 2. SCHEMA OBŢINERII ŞI REACŢIILOR UNUI ALCOOL



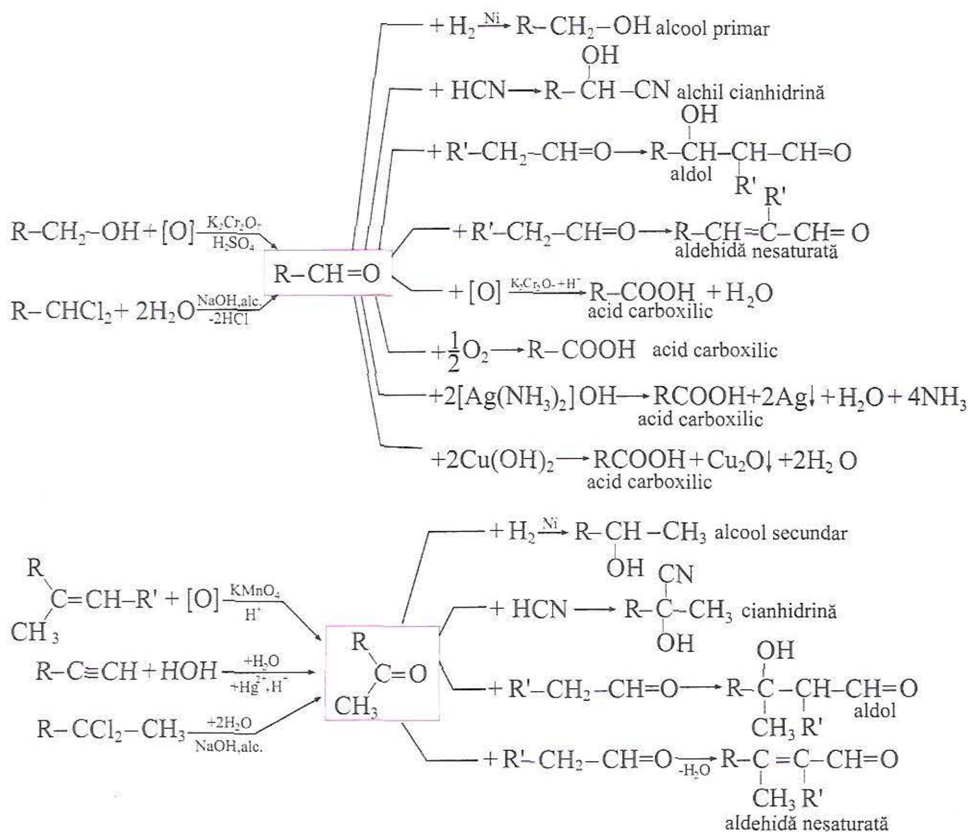
ANEXA 3. SCHEMA OBŢINERII ŞI REACŢIILOR AMINELOR



ANEXA 4. SCHEMA REACŢIILOR CHIMICE ŞI A OBŢINERII FENOLULUI



ANEXA 5. SCHEMA OBŢINERII ŞI REACŢIILOR UNEI ALDEHIDE, RESPECTIV CETONE



Răspunsuri

Capitolul I

I.1. 3. a. C_8H_{10}; b. $C_4H_{10}O$; c. $C_2H_4Cl_2$; d. $C_3H_8N_2$; e. $C_6H_4(COOH)_2$; **4.** C_3H_6O; **5.** C_4H_6; **6.** a. 54,54% C; 9,09% H; 36,36% O și C : H : O = 6 : 1 : 4; b. $7,22 \cdot 10^{21}$ atomi C și $25,29 \cdot 10^{21}$ atomi; c. 2,016L aer; d. Compoziția în procente de masă: 3,36% O_2; 70,58% N_2; 18,48% CO_2 și 7,56% H_2O. Compoziția în procente de volum 3,03% O_2; 72,72% N_2; 12,12% CO_2 și 12,12% H_2O; e. 2 acizi, 4 esteri, 5 aldehide, 3 cetone, 3 dioli aciclici, 6 dioli ciclici etc.; **7.**a.C_3H_6 și $C_4H_{10}O$; c 71,18%C; **I.2. 7.** 1,5L soluție; **8.** a. 1L; b. 0,5M.; **9.** c. 9,03%N; d. 56L; **I.3. 6.***a. 2,3-dimetilbutan; b. n-hexan și 2,2-dimetilbutan; c. 3-metilpentan; d. 2-metilpentan; **7.*** 45,15% C_{primar}; 32,61% $C_{secundar}$; 22,12% C_t; **8.** 2258,35 kg. **I.4. 1.** 711,1LC_3H_8; **2.** a. 3,6Lsol.; b. 201,6L CO_2; c. 522g C_3H_6O; **3.** 760,9kg sol.; **4.** 85,9%; **5.** 387,52m^3; **6.** 134,69L; **7.*** c_u = 42,85%; c_t = 71,42%; η = 60%; **8*.** a. 613,87 kg $C_6H_4(NO_2)_2$; b. c_u = 54,58%; c_t = 90,2%; η = 60,5%; **9.*** c_u = 58,08%; c_t = 71,48%; η = 81,25%.

T.E. **2.** c. 22,38 $m^3C_2H_2$; **3.** d. 31,6 g acid lactic.

Capitolul II

II.1. 3. 85,8% C_6H_5Br (grav.) și $C_6H_5Br : C_6H_4Br_2$ = 6 : 1 (raport de masă); **4.***73,78 $m^3C_2H_2$ impură; **5.** 4,14 kg CH_2Cl_2 și 17,48 kg $CHCl_3$; **6.** C_3H_5Br; **7.** b. 5,55 kg; c. 3,95 kg; T.E. **4.** b. 0,4 moli CCl_4; c. 11,2L CH_4. **II.2.1. 3.** 29,28 g; **4.** 926 g/mol; **5.** a. 34,07 mL sol.; b. 3,15 g; **6.** a. 4,66; b. acid : alcool = 13 : 11; c. 9,35% acid și 8,24% alcool. **II.2.2. 4.** 69 g $C_7H_6O_3$; **5.** C_7H_8O; **6.*** a. 4,66; b. acid alcool = 7 : 6; c. 95,89% acid și 88,46% alcool; T.E. **3.** e. 259,2 g. **II.3. 4*.** a. 261, 32 kg $C_6H_5NO_2$; b. 461,58 kg Fe; **6*.** a. 18,42% N; b. 1,5L sol.; c. 27,6 g $NaNO_2$; T.E. **3*.** e. 3,42 g. **II.4. 7*.** b. 127,84L Cl_2; c. 17L O_2; **8*.** b. 81,81% C; 6,06% H și 12,12% O (grav.) C : H : O = 27 : 2 : 4 (raport de masă); c. 491,04 g; d. 83,32L H_2; e. 2389,5 mL; **9*.** 0,08L; T.E. **2*.** d. 47,19% C; **3*.** c. 0,1666g. **II.5. 3.** 99,89 g ester; **4.** 32,43% Ag; **6*.** a. 57,69% CH_2O și 42,3% CH_3CHO; c. 0,2L $KMnO_4$; 29,4g $Cu(OH)_2$ T.E. **3.** c. 2172,8 g aspirină.

Capitolul III

III.1.-III.2. 5. valina; **6.** a. 0,3M; b. alanină; **7.** a. 1,875%; b. 0,0695M; **8.** a. 26,44% S; b. 56,718 g.; **10.** c. 3844,22g.

III.3.1. 3. a. $CH_2(OH) - CH(OH) - CHO$; b. glucoză; c. $C_4H_8O_4$; **4.** a. $C_5H_{10}O_5$; b. 21,6 g Ag; c. 1L sol. $AgNO_3$; **5.** a. 0,6M glucoză și 1,5M fructoză; b. 4,58% $Cu(OH)_2$; 9,18% acid gluconic și 21,07% fructoză; **6.** a. 39,13 kg; b. 1504,7L CO_2. **III.3.2.-III.3.3. 3.** a. 42,85% C; 6,34% H și 50,79% O; **4.**b. 14 L etanol; **5.** b. 9,926 kg porumb; c. 14,25 kg zaharoză; **7*.** 4,65 L H_2. **III.4. 4.** a. 44,44% C; 3,7% H și 51,88% N; b. C : H : O = 6 : 1 : 8; d. 33,6L CO_2; 63,8 L; **7*.** 977,4 g; **8.** 83,93% C; 11,91% H și 4,14 % O.

Exerciții și probleme recapitulative/ 7. • 1,875M; 0,625M; • 1,5L sol.; • 4L; **8*.** a. 7 : 5,4; b. 34,9 g; **9.** a. 156,43L; b. 28,57 kg.

Bibliografie

- Nenițescu C. D., *Chimia organică*, EDP, București, 1980
- Ciocioc A., Vlăsceanu N., *Lucrări practice de chimie organică*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1983
- Avram M., *Chimie organică*, Ed. Academiei, București, 1983
- Bruice Yurkanis, *Organic chemistry,* Pearson, Ed. International University of California, 2004

CUPRINS

Capitolul I. Compuşii organici şi reacţiile lor chimice

Capitolul II. Compuşi organici cu funcţiuni simple

Capitolul III. Compuşi organici cu funcţiuni mixte

Textele marcate cu asterisc (*) reprezintă elemente de conţinut ale curriculum-ului diferenţiat (CD)